PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

No. 17/18. 15. September 1914. Redaktionsschluß für No. 19 am 26. September 1914. 15. Jahrgang.

INHALT:

Originalmitteilungen:

R. Seeliger, Theorie der positiven Säule. S. 777.

R. Holm, Zur Theorie des Glimmstroms. III. S. 782.

K. F. Herzfeld, Über den Zusammenhang zwischen dem wahrscheinlichsten und dem mittleren Zustand in der statistischen Mechanik. S. 785.

O. Grögor, Messung der Elastizitätskonstanten aus den Tonhöhen einfacher und zusammengesetzter Stäbe. S. 788.

A. Landé, Quanteneffekt im Hochfrequenzspektrum. S. 793.

H. Seemann, Das Röntgenspektrum des Platins. S. 794.

G. v. Hevesy u. F. Paneth, Zur Frage der isotopen Elemente. S. 797.

S. Boguslawski, Zu Herrn W. Ackermanns Messungen der Temperaturabhängigkeit der pyroelektrischen Erregung. S. 805.

Zusammenfassender Bericht:

Bericht über die Hauptversammlung des Vereins Deutscher Chemiker vom 3.—6. Juni 1914 in Bonn. S. 810.

Besprechungen:

A. Potier, Mémoires sur l'Électricité et l'Optique. S. 812.

H. Ebert, Lehrbuch der Experimentalphysik. I. S. 813.

L. Graetz, Handbuch der Elektrizität und des Magnetismus. I_1. II_1. S. 813.

L. Schrutka v. Rechtenstamm, Elemente der höheren Mathematik. S. 814.

A. Gockel, Die Radioaktivität von Boden und Quellen. S. 814.

C. H Desch, Metallographie. S. 814.

A. Vaucher, Théorie mathématique de l'échelle musicale. S. 815.

J. C. Pole, Die Quarzlampe, ihre Entwicklung und ihr heutiger Stand. S. 815.

O. Fischer, Medizinische Physik. S. 815.

Berichtigung. S. 816.

Tagesereignisse. S. 816.

Personalien. S. 816.

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Theorie der positiven Säule.

Von R. Seeliger.

1. Durch die grundlegenden Arbeiten von J. J. Thomson und J. Stark sind wir zu einem in sich geschlossenen physikalischen Bild der Glimmentladung gelangt, das auf Grund allgemeiner ionentheoretischer Überlegungen in der Tat in großen Zügen Rechenschaft gibt von den wichtigsten Eigenschaften der selbständigen Strömung. Wo dieses Bild bisher versagte oder sich im einzelnen nicht weiter ausführen ließ, schob man dies lediglich auf die Kompliziertheit der in Frage kommenden Prozesse und hat sich mit diesem Bescheid wohl auch beruhigt; die Theorie der Glimmentladung schien im wesentlichen klargestellt zu sein und hatte damit zunächst an allgemeinem Interesse verloren.

Sobald man aber versucht, auf Grund der genannten theoretischen Anschauung eine nunmehr weiter ins Einzelne gehende Deutung der zahlreichen, inzwischen an der Glimmentladung gewonnenen experimentellen Einsichten zu geben, stößt man nicht nur in quantitativer, sondern auch in qualitativer Hinsicht auf die größten Schwierigkeiten, und es drängt sich die Vermutung auf, daß diese Schwierigkeiten nicht nur in der, eine Berücksichtigung aller in Betracht kommenden Faktoren sehr erschwerenden Kompliziertheit des zu beschreibenden Vorgangs, sondern in prinzipiellen Mängeln der theoretischen Grundlagen ihre Ursache haben. Da andererseits die Glimmentladung bei eingehender Erkenntnis ihres Mechanismus ein fruchtbares Mittel zum Studium der elementären ionenphysikalischen Prozesse abgeben könnte, scheint eine genauere Untersuchung, insbesondere eine Revision der jener Thomson-Starkschen Theorie zugrunde liegenden Anschauungen, von weitergehendem Interesse zu sein.

Es sind bereits eine Reihe Tatsachen bekannt, für die bei näherem Zusehen eine Deutung lediglich auf Grund der oben genannten „klassischen" Theorie, d. h. ohne Zusatzannahmen, nicht gegeben werden kann, wie z. B. die scharfe Begrenzung des Kathodendunkelraumes, die Variation seiner Länge mit Stromstärke und Druck, das Goldsteinsche Gesetz der Schichtlängen[1]) usw. In einer interessanten Arbeit hat ferner vor kurzem Holm[2]) darauf hingewiesen, daß auch bei der Erklärung des scheinbar so einfachen Gebildes der positiven ungeschichteten Säule sich große Schwierigkeiten ergeben und hat versucht, die Thomson-Starksche Theorie durch eine Zusatzhypothese dahin zu vervollständigen, daß sie diese Schwierigkeiten überwinden kann. Da mir nun gerade dieser Teil der Glimmentladung als Ausgangspunkt weiterer Untersuchungen besonders geeignet erscheint, möchte ich im folgenden einige Überlegungen mitteilen, die auf die Theorie der ungeschichteten positiven Säule Bezug haben; ich werde mich dabei, wie ausdrücklich bemerkt sei, mehrfach auf die genannten Überlegungen von Herrn Holm stützen.

2. Die ungeschichtete Säule dokumentiert

1) Vgl. z. B. R. Seeliger, Ann. d. Phys. **38**, 764, 1912.

2) R. Holm, diese Zeitschr. **15**, 241, 289, 1914.

sich bekanntlich insofern als besonders einfaches Gebilde, als sich in ihr der Potentialgradient und die Leitfähigkeit, allgemein alle Parameter (Halleffekt, Leuchtintensität usw.) als räumlich konstant in Richtung der Entladung ergeben haben. Wir sehen die Säule in Übereinstimmung mit der Theorie von Thomson-Stark an als ein Gebilde, in dem nach Maßgabe der Entladungsbedingungen (Druck p, Strom I, Gradient G) ein räumlich konstantes Dissoziationsgleichgewicht besteht zwischen den neutralen Gasmolekülen und den geladenen Trägern des Glimmstroms; als solche wollen wir annehmen Elektronen, positive und negative Ionen. Schwere Ionen (clusters) dürften bei den in Betracht kommenden tiefen Drucken kaum vorhanden sein; ihre Existenz würde übrigens, wie man sofort sieht, an den folgenden Überlegungen prinzipiell nichts ändern. Hinsichtlich des Mechanismus dieses Gleichgewichtszustandes wollen wir nun annehmen, daß Elektronen durch Ionenstoß primär neue Elektronen und positive Ionen erzeugen, und daß diese wieder verschwinden durch Rekombination und durch Anlagerung an neutrale Moleküle, wobei wir der Allgemeinheit halber alle derartigen Eventualitäten ins Auge fassen wollen.

Bezeichnen wir mit j den Strom, mit n die Konzentration, mit G den Gradienten und endlich mit N^K allgemein denjenigen Bruchteil einer bestimmten Art von Zusammenstößen, welcher zu dem durch den oberen Index K gekennzeichneten Endresultat führt[1]), kennzeichnen ferner durch untere Indizes, auf welche Art von Teilchen sich die genannten Größen beziehen (m = Molekül, o = Elektron, $+$ = positives Ion, $-$ = negatives Ion), so können wir zunächst gewisse Gleichungen aufstellen, welche die zeitliche Konstanz des Dissoziationsgleichgewichtes zum Ausdruck bringen. Da die Säule in Richtung des Stromes als räumlich homogen, die einzelnen Querschnitte also als gleichwertig zu betrachten sind, ergibt sich, daß für jedes Volumelement die Anzahl der einströmenden Träger jeder Art für sich gleich ist der Anzahl der ausströmenden, daß also die Gleichgewichtsbedingungen nach dem Schema anzusetzen sein werden:

Anzahl der entstehenden Träger = Anzahl der verschwindenden Träger.

Sie werden also, um ein konkretes Beispiel zu geben, der bekannten Gleichung $q = \alpha n_1 n_2$ für dichte Gase entsprechen, und nicht der Gleichung

$$\frac{d}{dx}(n \cdot v \cdot G) = q - \alpha n_1 n_2 .$$

Da ferner der Gradient in der Richtung des Stromes konstant ist und also das Ohmsche Gesetz gilt, können wir die Konzentrationen n ausdrücken durch die Partialströme j und den Gradienten G und werden so für jede Trägerart eine Gleichgewichtsgleichung (im ganzen also drei Gleichungen) erhalten von der Form

$$\left.\begin{aligned} F_1(j_o, j_+, j_-, N^K_{\lambda\mu}, G) &= 0, \\ F_2(j_o, j_+, j_-, N^K_{\lambda\mu}, G) &= 0, \\ F_3(j_o, j_+, j_-, N^K_{\lambda\mu}, G) &= 0, \end{aligned}\right\} \quad \text{(I)}$$

worin die Größen $N^K_{\lambda\mu}$ Funktionen von G sind.

Dazu kommt nun noch eine weitere Gleichung, welche die räumliche Ladung des Volumelementes ergibt. Da wir setzen können

$$j = n \cdot u = \mu \cdot f(G)\ ^1),$$

so wird sie allgemein die Form haben

$$\Psi(j_o j_+ j_- G) = \frac{j_o}{f_o(G)} + \frac{j_-}{f_-(G)} - \frac{j_+}{f_+(G)} = \frac{\varrho}{e}\mu . \quad \text{(II)}$$

Aus den Gleichungen (I) und (II) erkennt man nun bereits, daß die Grundlagen der Thomson-Starkschen Theorie in Verbindung mit der mehrfach vertretenen Annahme $\varrho = 0$ zu dem mit der Erfahrung durchaus nicht übereinstimmenden Resultat führen: Die positive Säule als stationäres Gebilde ohne Raumladung kann nur für einen (vom Druck allein abhängenden) bestimmten Wert des Gradienten und des Stromes sowie der Mischungsverhältnisse der Partialströme bestehen.

Nimmt man $\varrho \neq 0$ an, so verschwindet diese Schwierigkeit; man kann also lediglich durch die obigen allgemeinen Überlegungen die Existenz einer Raumladung folgern, die Holm (loc. cit.) in anderer Weise wahrscheinlich gemacht hat. Es gibt allerdings einen Ausweg, auch für $\varrho = 0$ weiterzukommen, wenn man nämlich die Gleichungen (I) als homogen von gleichem Grad in den j annimmt; es würde das physikalisch bedeuten, daß für die Gleichgewichtsgleichungen nur Zusammenstöße zwischen Trägern und neutralen Gasmolekülen, nicht aber solche zwischen den Trägern unter sich in Be-

1) Es bedeutet also z. B. n_m die Anzahl der Moleküle, n_+ die Anzahl der positiven Ionen in ccm, j_o den Elektronenstrom; N_{om} würde sich auf Zusammenstöße zwischen Elektronen und Molekülen, N_{+-} auf Zusammenstöße zwischen positiven und negativen Ionen beziehen; als oberer Index K kommt in Betracht e und a (e = Ionisation, a = Absorption), also N^e_{om} = relative Anzahl der Zusammenstöße Elektron—Molekül, die mit Ionisation verbunden sind, N^a_{+-} relative Anzahl der Zusammenstöße zwischen Ionen, die mit Rekombination enden usw.

1) Es bedeutet u die mittlere tatsächliche Wanderungsgeschwindigkeit des Trägers. Die Einführung eines der Trägerbeweglichkeit in dichten Gasen entsprechenden Faktors v ($u = v \cdot G$) ist auch hier erlaubt, da das Ohmsche Gesetz gilt.

tracht kommen. Eine weitere Diskussion dieser speziellen Fälle erübrigt sich, da inzwischen Hr. Salinger[1]) durch direkte Sondenmessungen die Existenz einer (positiven) Raumladung nachweisen konnte.

3. Wir wollen uns im folgenden mit den Gleichungen (I) etwas genauer beschäftigen und können uns nun auf die erste dieser Gleichungen beschränken, welche das Gleichgewicht der Elektronen bestimmt. Der Gradient auf der Säule wird sich, ebenso wie die Partialströme j, so einstellen, daß der Vorgang zeitlich stationär ist; die schwierige Frage, in welcher Weise diese Einstellung erfolgt, also die Berücksichtigung der Diff.-Quotienten nach der Zeit, läßt sich ohne genauere Kenntnis der Größen N^{K}_{μ} nicht lösen, so daß wir uns auf das statische Problem beschränken wollen, bei dessen Diskussion die detaillierte Kenntnis der N weitgehend ausgeschaltet werden kann.

Wir nehmen an, daß die Elektronen durch Stoß neutrale Gasmoleküle ionisieren und so neue Elektronen erzeugen; verschwinden werden die Elektronen, indem sie sich an neutrale Moleküle anlagern und negative Ionen bilden und indem sie sich mit positiven Ionen neutralisieren. Die Gleichung $F_1 = 0$ nimmt dann die spezielle Form an:

$$j_o \cdot n_m \cdot N^e_{om} = j_o n_m \cdot N^a_{om} + j_o n_+ \cdot N^a_{o+}, \quad \text{(III)}$$

oder wenn wir

$$n_+ = \frac{j_+}{v_+}$$

setzen ($v_+ =$ mittlere relative Geschwindigkeit der Elektronen zu den positiven Ionen):

$$n_m \cdot N^e_{om} = n_m \cdot N^a_{om} + j_+ \cdot \frac{1}{v_+} \cdot N^a_{o+}, \quad \text{(IIIa)}$$

die wir künftig in der abgekürzten Form $E = A$ benutzen werden.

Bei Vernachlässigung des zweiten Gliedes rechts ist diese Gleichung identisch mit der von Holm angegebenen Gleichung (l. c., S. 244)[2]); da wir über die bei der Rekombination eine Rolle spielenden Wirkungssphären sowie die Verteilung der Geschwindigkeiten nichts wissen, scheint mir die Hinzunahme der genannten Glieder im Interesse der Allgemeinheit jedoch wünschenswert. Zur Diskussion von Gleichung (IIIa) ist es nun praktisch, sich einer graphischen Darstellung zu bedienen, die im folgenden von großem Nutzen ist. Wir tragen als Abszissen G und den Gesamtstrom $I = j_o + j_- + j_+$, als Ordinaten die beiden Seiten der Gleichung (IIIa) auf, konstruieren also die den beiden Seiten der Gleichung entsprechenden Flächen E und A über der (IG)-Ebene (Fig. 1). Die Projektion der Schnittkurve der beiden Flächen E und A auf die (IG)-Ebene stellt dann direkt die gesuchte Abhängigkeit des Gradienten vom Strom dar. Für den von Holm diskutierten Fall ergibt sich, wie bemerkt, G unabhängig von I. Die allgemeine

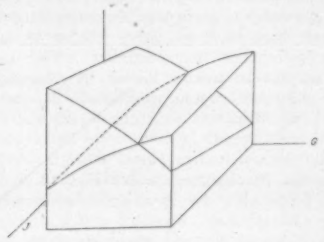


Fig. 1.

Gleichung (III) ergibt nun folgendes: Für $I =$ konst. nimmt ebenso wie für den von Holm betrachteten Fall die linke Seite der Gleichung zu mit wachsendem G; die rechte Seite nimmt ebenso wie dort ab mit wachsendem G. Für das erste Glied ist dies bereits von Holm gezeigt. Im zweiten Glied nimmt N^a_{o+} ab, v_+ zu, während j_+ nur konstant bleiben oder abnehmen kann, da mit wachsendem Gradienten das Konzentrationsverhältnis der Partialströme sich nur nach der Seite des Elektronenstromes verschieben kann. Dagegen nimmt nunmehr für $G =$ konst. mit wachsendem I die rechte Seite zu, da das zweite Glied proportional j_+ wächst, das erste unabhängig von I ist[1]). Wir erhalten also durch die allgemeine Gleichung (III) nun nicht mehr einen vom Strom unabhängigen Gradienten, sondern ein Steigen des Gradienten mit wachsendem Strom, also gerade das umgekehrte Verhalten, wie sich experimentell ergeben hat.

1) In der demnächst erscheinenden Berliner Dissertation; nach freundlicher mündlicher Mitteilung.

2) Aus der sich ergibt, daß der Gradient unabhängig vom Strom und — wie dies Holm unter Berücksichtigung der speziellen Form von N^e_{om} und N^a_{om} zeigte — umgekehrt proportional dem Druck ist.

1) Dazu ist jedoch folgendes zu bemerken. Wir hatten oben erwähnt, daß die Säule eine positive Raumladung enthält, die aus Symmetriegründen in einem zylindrischen Entladungsrohr jedenfalls axial-symmetrisch angeordnet ist. Diese Raumladung kann, wie mir Herr Salinger mitteilte, recht beträchtliche Werte erreichen, so daß der Quergradient durchaus vergleichbar werden kann mit dem Längsgradienten G, den wir bisher allein betrachtet haben. Man wird deshalb in Gleichung (III) diesen Quergradienten nicht vernachlässigen können, d. h. in Gleichung (III) als Variable den Gesamtgradienten $\mathfrak{G}$ an Stelle des Längsgradienten G einführen müssen. Abgesehen davon, daß für die Volumelemente in der Nähe der Rohrachse die beiden Gleichungen ineinander übergehen, erkennt man unschwer, daß sich alle Schlüsse qualitativ unverändert auf die allgemeine Gleichung übertragen lassen.

4. Mag man sich nun für die einfachere (Holmsche) oder die allgemeinere Form der Gleichung (III) entscheiden, jedenfalls scheint mir aus der vorhergehenden Diskussion eindeutig hervorzugehen, daß man auf Grund einer lediglich die Entstehung und das Verschwinden von Trägern durch Ionenstoß, Absorption und Rekombination berücksichtigenden Theorie die Ergebnisse des Experiments nicht deuten kann. Man ist also gezwungen, geeignete Zusatzhypothesen zu machen, und es fragt sich, welcher Art diese Zusatzhypothesen sein müssen. Wir können nun in sehr bequemer Weise rein formal und ganz allgemein sagen, wie diese Zusatzannahmen beschaffen sein müssen, wenn wir unsere graphische Darstellung benutzen. Betrachten wir der Einfachheit halber einen Schnitt $I =$ konst. durch das Flächenmodell der Fig. 1, so sehen wir, daß alle in Betracht kommenden Zusatzannahmen darauf hinauskommen müssen, daß E mit wachsendem Strom größer, oder daß A kleiner wird (Fig. 2),

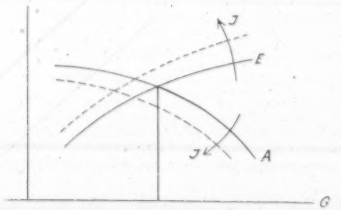


Fig. 2.

und wir haben nun also zu diskutieren, wie die Zusatzhypothesen beschaffen sein müssen, um diese formal abgeleitete Wirkung zur Folge zu haben.

Es sind nun offenbar zweierlei Möglichkeiten gegeben: Entweder wir sehen die Wirkung der fraglichen Zusatzhypothesen darin, daß eine direkte Modifikation der Größen A und E in dem gewünschten Sinne eintritt, oder darin, daß wir gewisse Zusatzglieder Z erhalten, die Gleichung (III) also die Form annimmt

$$j_e E + Z_1 = j_e A + Z_2.$$

Eine Möglichkeit, solche Zusatzglieder zu erhalten, sehe ich nun in der Berücksichtigung der bisher vernachlässigten Diffusion der Ladungsträger an die Wand des Entladungsrohres[1]). Rechnet man in der gewöhnlichen Weise mit den Partialdrucken der Ionen, so ist eine merkbare Wirkung der Diffusion ausgeschlossen; man erhält, wie man ohne weiteres einsieht, infolge der schnelleren Diffusion der Elektronen eine Potentialdifferenz zwischen Rohrachse und Rohrwand, die 10^{-2} Volt nicht überschreiten kann (entsprechend der bei Gleichverteilung der Energie sich ergebenden Energie der Ladungsträger), während andererseits diese — der Diffusion entgegenwirkende — Potentialdifferenz von Herrn Salinger zu mehreren Volt festgestellt ist. Ein Ausweg und damit zugleich eine Erklärung der positiven Raumladung ergibt sich jedoch sofort auf Grund der Einsicht, daß natürlich von einer Gleichverteilung der Energie keine Rede sein kann[1]). Da nach den Versuchen von Franck und Hertz die Elektronen mehr oder minder elastisch von den Gasmolekülen reflektiert werden, besitzen sie eine — nach Maßgabe des Längsgradienten — bedeutend größere Energie als im feldfreien Raum. Man kann nun unter Zugrundelegung der üblichen Diffusionsgleichungen von Planck unter der Annahme eines derartig erhöhten Partialdruckes in der Tat die positive Raumladung in der von Herrn Salinger beobachteten Größe erhalten.

Weit schwieriger ist nun die Frage zu beantworten, wie die Diffusionsströme — deren Existenz eben erklärt wurde — in ihrer Wirkung in die Gleichung (IIIa) eingehen. Ich vermag darüber zunächst nur folgendes zu sagen: Die rechte Seite der Gleichung (III) nimmt jedenfalls allgemein die Form an ($\varphi =$ Potential, $\Theta =$ „Temperatur" der Elektronen):

$$j_e A + u \cdot \left| R \cdot \Theta \cdot A n + e \cdot \left(\frac{\partial}{\partial x}\left(n \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right) + \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{\partial}{\partial y}\left(n \frac{\partial \varphi}{\partial y} \right) \right) \right|, \qquad \text{(IV)}$$

es tritt also ein Diffusionsglied hinzu, und wir können nun nur aussagen, daß dieses Glied, wenn es die beabsichtigte Wirkung haben soll, nicht proportional der Konzentration sein darf. Damit dies der Fall ist, müssen wir — dies ergibt sich übrigens unmittelbar aus dem Superpositionsprinzip von Nernst für Elektrolyte[2]) — Grenzbedingungen an der Wand des Rohres annehmen, die jedenfalls recht kompliziert sind; es darf also z. B. die Konzentration der Ionen an der Wand nicht proportional dem Strom sein.

Wenn so also jedenfalls auch die Möglichkeit offen gelassen werden muß, durch Berück-

1) Man vergleiche die nachstehend abgedruckte Note von Holm. Diese Zeitschr. 15, 782, 1914.

1) Vgl. auch Townsend und Tizard, Proc. Roy. Soc. 88, 336, 1913; Pidduck, ebenda, 88, 296, 1913, wo das Auftreten anormal hoher Energien als etwas Auffallendes hingestellt ist.

2) Z. B. Planck, Wied. Ann. 39, 161, 1890.

sichtigung der Diffusion die diskutierten Diskrepanzen zwischen Theorie und Experiment zu beseitigen, scheint mir eine Besprechung der übrigen Möglichkeiten zur Konstruktion geeigneter Zusatzhypothesen nicht unnötig zu sein. Die Möglichkeit, andere Zusatzglieder Z zu finden, ist, soweit ich sehe, mit der Diffusion erschöpft, wenigstens was die rechte Seite der Gleichung (III) bzw. (IIIa) anbetrifft. Auf der linken Seite ist zwar mit Sicherheit ein Glied Z anzunehmen, herrührend von der Ionisation durch die ultraviolette Strahlung der Säule selbst oder vielleicht von den bereits von Thomson postulierten Entladungsstrahlen[1]); da das hinzukommende Glied jedoch — will man nicht weitere Annahmen machen — jedenfalls proportional j_∞ zu setzen ist, kann es nicht, wie dies z. B. Thomson angibt, die beabsichtigte Wirkung haben. Die Wirkung dieses Gliedes wird zwar, um auf die Fig. 2 zurückzukommen, die Kurve E herabdrücken, also den Gradienten kleiner erscheinen lassen, als er sich allein aus der Stoßionisation und aus den unergänzten Gleichgewichtsgleichungen ergibt, sie wird jedoch nicht die Abhängigkeit des Gradienten vom Strom erklären können.

Wir kommen damit auf diejenigen Zusatzhypothesen zu sprechen, welche direkt eine Modifikation des Gliedes E bewirken, und ich möchte hier eine Hypothese („Lockerungshypothese[2])") in Vorschlag bringen, die alles Verlangte qualitativ leistet und physikalisch recht plausibel ist. Wir müssen verlangen, daß $E = n_m \cdot N^e_{\sigma m}$ mit wachsendem Strom zunimmt, d. h. daß die Wahrscheinlichkeit dafür zunimmt, daß ein Zusammenstoß Elektron—Molekül zur Ionisation führt. Wie eine derartige Zunahme zu verstehen ist, habe ich bereits früher[3]) gezeigt und ausführlicher begründet, und will hier nur noch darauf hinweisen, daß eine derartige Hypothese nicht nur den Abfall des Gradienten mit zunehmendem Strom zu deuten erlaubt, sondern ebenso die Abhängigkeit der Schichtlänge und des Kathodendunkelraumes von Druck und Strom[4]) sowie die in einigen Fällen festgestellte Tatsache, daß die von der Säule cet. par. emittierte Lichtmenge schneller ansteigen muß als einer Proportionalität mit dem Strom entspricht. Ich möchte auf diese Verhältnisse bei anderer Gelegenheit ausführlicher eingehen und mich deshalb hier auf diesen kurzen Hinweis beschränken.

Zum Schluß sei mir im Zusammenhang mit dem vorhergehenden noch eine Bemerkung erlaubt betreff der Abhängigkeit des Gradienten von der Rohrweite. Es ist ein Einfluß der Rohrweite bei der Berücksichtigung der Diffusion zu erwarten, wogegen die oben genannte „Lockerungshypothese" einen derartigen Einfluß nicht ergibt. Meines Erachtens hat nun das Ansteigen des Gradienten mit abnehmender Rohrweite ihren Grund in denselben Tatsachen, die beim Durchströmen eines neutralen Gases durch eine Röhre wirksam sind; die Unterlagen für die weiteren Überlegungen lassen sich unschwer auf Grund der bekannten Arbeiten des Herrn Knudsen über die Molekularströmung und die innere Reibungsströmung der Gase ausbauen.

Nachtrag bei der Korrektur. Während des Druckes der vorliegenden Notiz habe ich Kenntnis von einer Arbeit von Child erhalten (Phil. Mag. **27**, 217, 1914), in welcher dieselben Fragen wie hier behandelt sind. Um die Abnahme der Gradienten in der ungeschichteten Säule mit steigendem Strom zu erklären, sieht sich Child ebenfalls zu einer Zusatzhypothese gezwungen und formuliert diese in der Form, „daß die Ionisierungsspannung der Elektronen abnimmt mit wachsendem Strom"; er wendet die Hypothese dann auch an auf die geschichtete Säule, und zwar zur Erklärung der Abnahme des Schichtpotentials mit steigendem Strom. Diese Hypothese von Child hat nun zwar große Ähnlichkeit mit der hier von mir vorgeschlagenen „Lockerungshypothese", prinzipiell jedoch sind beide wesentlich voneinander verschieden. Damit Stoßionisation eintritt, müssen zwei Bedingungen erfüllt sein, eine notwendige Bedingung, welche die Ionisierungsspannung festlegt und eine hinreichende, welche die Häufigkeit der ionisierenden Zusammenstöße bestimmt. Während Child nun eine Modifikation der ersteren annimmt und damit der Ionisierungsspannung ihre Bedeutung als charakteristische Konstante des Atoms nimmt, habe ich eine Modifikation der zweiten Bedingung angenommen. Die Anwendung, welche Child von seiner Hypothese auf das Schichtpotential gibt, scheint mir unzutreffend zu sein. Das Schichtpotential nimmt zwar ab mit wachsendem Strom, tendiert dabei jedoch gerade zu demjenigen Endwert, welcher der Ionisierungsspannung des betreffenden Gases entspricht, wie sie Franck und Hertz (sozusagen für sehr kleinen Strom) gefunden haben; als

1) Literatur bei Thomson, Electr. through Gases. II. Ed., S. 602.

2) Es deckt sich diese Hypothese formal mit der von Holm zu einer Erklärung konstruierten „Hypothese E".

3) Seeliger, l. c.

4) Wie ich hier bemerken möchte, scheint mir die von Neubert gegebene Erklärung des Goldsteinschen Gesetzes (Ann. d. Phys. **42**, 1454, 1913) zu versagen bei der Ableitung der Abhängigkeit der Schichtlänge vom Strom. Soweit ich sehe, müßte man mit zunehmendem Strom nach Neubert eine Zunahme der Schichtlänge erwarten, da der Gradient abnimmt mit zunehmendem Strom.

das primär Variable wird man wohl die Schichtlänge anzusehen haben und kommt dann unter der Annahme einer Bremsung der Elektronen im Gas (Wehner, Ann. d. Phys. **32**, 76, 1910; Seeliger, Verh. d. D. Phys. Ges. **13**, 1094, 1911; München. Ber., S. 375, 1912) ungezwungen zu einer Abnahme des Schichtpotentials (zum richtigen Wert!) mit wachsendem Strom, d. h. mit abnehmender Schichtlänge; die Abnahme dieser ergibt sich sofort aus meiner Hypothese, wie ich früher (Ann. d. Phys. **38**, 764, 1912) gezeigt habe.

Charlottenburg, 28. Juli 1914.

(Eingegangen 30. Juli 1914.)

Zur Theorie des Glimmstroms. III.[1]).

Von Ragnar Holm.

§ 6. Aus äußeren Gründen sind einige experimentelle Untersuchungen, welche für die geplante dritte Veröffentlichung über das obige Thema von großer Bedeutung sind, sehr verzögert worden. Es dürfte aber zweckmäßig sein, schon jetzt einige Bemerkungen, die sich auf die beiden ersten Veröffentlichungen beziehen, zu publizieren.

Im § 2 handelte es sich besonders um eine Erklärung der eigentümlichen abfallenden Charakteristik der positiven Glimmlichtsäule. Eine steigende wäre offenbar leichter zu erklären. Ich zeigte nun zuerst, wie man — unter der sicher richtigen Voraussetzung, daß die Elektrizitätsleitung durch die positive Säule hindurch hauptsächlich von den leicht beweglichen Elektronen besorgt wird, und ausgehend von den Franck-Hertzschen Vorstellungen über die Reflexion und das Klebenbleiben[2]) der Elektronen — das Zustandekommen eines konstanten Potentialgefälles pro freie Weglänge der Elektronen herleiten könnte. Um mit der Theorie weiter zu der tatsächlichen Abnahme des genannten Potentialgefälles mit wachsendem Strom zu gelangen und um die Abhängigkeit des Potentialgefälles von der Rohrweite zu erklären, sind neue Annahmen nötig. Die Hypothese E des § 2 stellt eine recht leistungsfähige derartige Annahme dar. Sie versagt indessen für den neulich von G. Claude[3]) untersuchten Fall eines Glimmstromes durch Neon. In einem Edelgas wie Neon kleben die Elektronen nicht. Meine Hypothese A im § 2[4]) würde für solche Gase annäherungsweise $H_1 = H_2 = 0$ und $\mathfrak{E} = 0$ verlangen. Ein gewisser schwacher Gradient würde demnach in Edelgasen nur etwa zur Überwindung einer gaskinetischen Reibung der Elektronen nötig sein. Claudes Experimente machen es nun tatsächlich wahrscheinlich, daß der Gradient in einem unendlich weiten Rohr (im Nordlicht) fast $= 0$ sein kann. In engen Röhren ist er dem Rohrdurchmesser annäherungsweise umgekehrt proportional. In einem engen Rohr sind also H_1 und H_2 endlich. Dies ist nur dann begreiflich, wenn die Wände oder die Randgebiete der Strombahn dem Strom Elektronen rauben. Den Elektronenverlust an den Wänden muß man sich nun wohl so vorstellen, daß Elektronen dorthin diffundieren, an der Wand haften und dort von positiven Ionen neutralisiert werden. Man hat mit einer kräftigen Elektronendiffusion nach den Wänden, welche auch gegen recht beträchtliche Felder stattfinden kann[1]), zu rechnen, denn dank der elastischen Reflexion der Elektronen an Molekülen können die Elektronen recht große Bewegungsenergien, die sie sich in der Strombahn geholt haben, für die Diffusion ausnützen. Der Elektronenverlust der positiven Säule nach den Wänden wächst natürlich gleichzeitig mit dem Quotienten: Freie Weglänge dividiert durch den Rohrdurchmesser. Er muß in Edelgasen, die gleichzeitig große Ionisierungsspannung und sehr elastische Elektronenstöße aufweisen, besonders groß sein. In Edelgasen dürfte er, wie gesagt, der einzig bedeutende Elektronenverlust des Stromes in der positiven Säule darstellen. Wahrscheinlich beruht auf die erwähnte Elektronendiffusion die in allen Gasen auftretende Zunahme des Gradienten mit abnehmendem Rohrdurchmesser.

Eine Folge des kleinen Gradienten in weiten mit Edelgasen gefüllten Entladungsröhren muß eine verhältnismäßig kleine Ionisation sein. Es ist natürlich auch zu erwarten, daß das Leuchten in weiten Röhren relativ schwächer als in engen Röhren ist. Beobachtungen von Claude[2]) bestätigen dies. Claude selbst findet allerdings die gefundene Tatsache überraschend.

1) I, diese Zeitschr. 15, 241, 1914; II, diese Zeitschr. 15, 289, 1914.

2) Eine von J. Franck stammende veranschaulichende Bezeichnung.

3) G. Claude, C. R. **158**, 479, 1914.

4) Diese Zeitschr. 15, 245, 1914.

1) Wie mir Herr Cand. phil. H. Salinger freundlichst mitgeteilt hat, ergaben Beobachtungen, die er bald in seiner Dissertation (Berlin) publizieren wird, daß an den die positive Säule begrenzenden Wänden recht beträchtliche nach außen gerichtete Felder bestehen (vgl. unten!). — Von Herrn R. Seeliger habe ich die Mitteilung bekommen, daß er auch in einem für diese Zeitschrift geschriebenen Aufsatz auf die hier beschriebene Elektronendiffusion und auf die Bedeutung der großen Geschwindigkeiten der Elektronen für die Diffusion aufmerksam macht. S. voranstehenden Artikel.

2) G. Claude, C. R. **158**, 692, 1914.

Auf die Bedeutung der Elektronendiffusion nach den Wänden habe ich in § 2 kurz hingewiesen[1]). Ich habe da als eine zu prüfende Annahme — sie möge als Hypothese E' bezeichnet werden — die Hypothese aufgestellt, daß vielleicht auch die Abhängigkeit des Gradienten von der Stromstärke mit der Elektronendiffusion nach den Wänden zusammenhängt, indem die Ladungen in der Säule sich so gestalten, daß die der Elektronendiffusion nach den Wänden entgegenwirkenden Felder bei wachsender Stromstärke kräftiger werden.

Um die Vorstellungen über die genannten Ladungen etwas zu klären, seien einige Überschlagsberechnungen angeführt. Betrachten wir folgendes Problem: R sei ein Rohr mit dem Radius a und der Achse x. A sei eine den

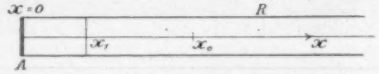


Fig. 1.

Rohrquerschnitt ausfüllende Anode, die eine mit der Dichte σ gleichmäßig verteilte positive Ladung auf der rechten Oberfläche besitzt. Welche innerhalb jedes einzelnen Querschnitts des Rohres gleichmäßig verteilte Raumladungen ϱ sind zwischen $x = 0$ und $x = 12a$ nötig, damit der Potentialgradient längs der Rohrachse von $x = 0$ bis $x = 12a$ konstant wird?[2])

Nach bekannten Formeln ergibt sich die von der zwischen den Flächen $x = x_1$ und $x = x_1 + dx_1$ gelegenen Ladung herrührende, im Achselpunkte $x = x_0$ wirkende Feldkraft zu:

$$2\pi\varrho_1\left(1 - \frac{x_0 - x_1}{\sqrt{(x_0 - x_1)^2 + a^2}}\right)dx_1.$$

Die ganze in dem betreffenden Punkt wirkende Feldkraft ist also:

$$2\pi\sigma\left(1 - \frac{x_0}{\sqrt{x_0^2 + a^2}}\right) + 2\pi\left[\int_{x_1=0}^{x_1=x_0}\varrho_1\left(1 - \frac{x_0 - x_1}{\sqrt{(x_0 - x_1)^2 + a^2}}\right)dx_1 - \int_{x_1=x_0}^{x_1=12a}\varrho_1\left(1 - \frac{x_1 - x_0}{\sqrt{(x_1 - x_0)^2 + a^2}}\right)dx\right].$$

Wird dieser Ausdruck gleich F, dem konstanten Potentialgradienten, gesetzt, so entsteht eine Integralgleichung zur Bestimmung von σ und von ϱ als Funktion von x. Ich habe diese Integralgleichung annäherungsweise gelöst, indem ich mir das Rohr der Länge nach in Elemente aufgeteilt dachte und innerhalb jedes Elements eine lineare Abhängigkeit des ϱ von x annahm $\{\varrho = \varrho_n(1 - k(x - x_n))\}$. Die obigen Integrale konnte ich dann durch Integrale folgender Form ersetzen

$$2\pi\varrho_n\int_{x=x_n-\varepsilon}^{x=x_n+\varepsilon}[1 - k(x - x_n)]\left[1 - \frac{x - x_0}{\sqrt{(x - x_0)^2 + a^2}}\right]dx,$$

welche sich integrieren lassen zu:

$$2\pi\varrho_n\cdot\Big|\Big\{x - \sqrt{(x - x_0)^2 + a^2} - \frac{ka^2}{2}\log(x - x_0 + \sqrt{(x - x_0)^2 + a^2}) - \frac{k}{2}\Big[(x - x_n)^2 - (x - x_0)\sqrt{(x - x_0)^2 + a^2} + 2(x_n - x_0)\sqrt{(x - x_0)^2 + a^2}\Big]\Big\}\Big|_{x=x_n-\varepsilon}^{x=x_n+\varepsilon}.$$

Ich bekam also ein System algebraischer Gleichungen zur Bestimmung der Größen σ, ϱ und k. Diese Gleichungen löste ich durch Probieren und erhielt ein Resultat, das in der Fig. 2 ver-

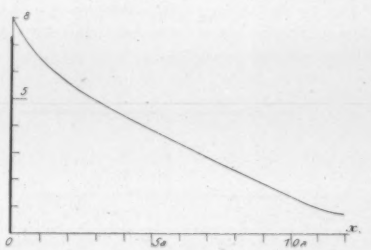


Fig. 2.

anschaulicht wird. Die Abszissen geben die mit Fig. 1 übereinstimmenden x-Werte. Die Ordinaten geben den zugehörigen Werte von

$$\frac{\varrho\cdot 2\pi a}{F}$$

auf etwa 2 Proz. genau an. Die dick ausgezogene Ordinate bei $x = 0$ gibt

$$\frac{\sigma\cdot 2\pi}{F}.$$

1) Es kommt dort ein störender Druckfehler vor, indem S. 246, 2. Spalte, 8. Zeile von oben, getrennt statt gebremst gedruckt wurde. — Ich benutze die Gelegenheit zu der Bemerkung, daß Überlegungen über den Einfluß einer Elektronendiffusion nach den Wänden schon lange in der Literatur vorkommen. Ich habe solche in Thomson-Marx: Elektrizitätsleitung durch Gase, § 276 und in einer Göttinger Dissertation aus dem Jahre 1903 von H. Schwienhorst gefunden.

2) Die kräftigen Ladungen auf und vor der Kathode heben ihre Wirkungen nach der Anodenseite fast vollständig auf, so daß ihr im Gebiet der positiven Säule resultierendes Feld vernachlässigt werden kann.

Nach der Fig. 2 würde die Raumladungsdichte in einer positiven Säule von 2 cm Durchmesser und etwa 12 cm Länge bei einem Potentialgradient von 30 Volt/cm von 0,1 stat. Einheiten dicht vor der Anode bis 0,02 stat. Einheiten am anderen Ende der Säule variieren, während die ganze Anodenladung 0,2 bis 0,3 stat. Einheiten betragen würde.

Die Äquipotentialflächen dürften, wie leicht begreiflich, etwa die von Fig. 3 angegebene

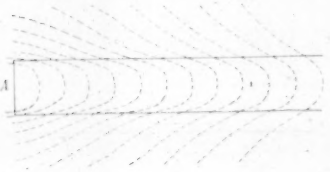


Fig. 3.

Form besitzen, d. h. sie sind gegen die Anode konkav. In Wirklichkeit dürfte die Raumladung nicht, so wie es bei der Berechnung der Fig. 2 angenommen wurde, in den einzelnen Rohrquerschnitten gleichmäßig verteilt sein, sondern es ist anzunehmen, daß die positiven Raumladungen von ihrem eigenen Feld mehr oder weniger nach den Wänden getrieben werden. Dadurch wird die Konkavität der Äquipotentialflächen verringert, ohne aber zu verschwinden[1]).

Die in Fig. 4 angegebene Form der Äquipotentialflächen wäre offenbar die für den

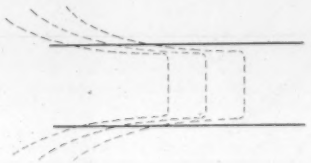


Fig. 4.

Stromdurchgang günstigste. Sie gibt eine breite, fast den ganzen Rohrquerschnitt ausfüllende Strombahn und an den Wänden ein die ungünstige Elektronendiffusion herabsetzendes Feld. Es dürfte angenommen werden können, daß der Stromvorgang die Erhaltung dieser günstigsten Strombedingung anstrebt. Um sie zu verwirklichen, müssen große Elektrizitätsdichten an den Wänden aufrecht gehalten werden. Nun ist offenbar die Möglichkeit große Elektrizitätsdichten zu erhalten größer, je größer die Stromstärke ist. Wir gelangen somit zur Hypothese E', indem eine Verbesserung der Strombedingung bei größeren Stromstärken durch eine Verminderung des schädlichen Einflusses der Wände erklärt wird. Beobachtungen zur Stütze der Hypothese E' vermißt man vorläufig.

Eine nach meinen beiden ersten Mitteilungen erschienene Abhandlung von P. Neubert[1]) enthält ein sehr interessantes Beobachtungsmaterial über die positive Glimmsäule. Das Ergebnis, daß kleine Zusätze von den negativen, für Elektronen klebrigen Gasen Sauerstoff und Joddampf Schichten in Stickstoff und „enge" Schichten in Wasserstoff hervorrufen, ebenso das Ergebnis, daß Verunreinigung durch den wenig klebrigen Wasserstoff nur bei größeren Mengen H_2 Schichtung in N_2 hervorruft, stimmt vollkommen mit der von mir aufgestellten Theorie der Schichtung. Daß die Schichtung in reinem Stickstoff nur bei kleinen Stromstärken erscheint, könnte als ein Beleg für meine Hypothese E'[2]) dienen. Diese Hypothese besagt nämlich, daß das Gas durch große Stromstärken gewissermaßen veredelt wird. Schwieriger zu erklären sind gewisse mit Sauerstoff gemachte Beobachtungen. Ich möchte später darauf zurückkommen.

Mit Bezug auf meine Fig. 5 § 5[3]) möchte ich mitteilen, daß die dort sichtbare obere scharfe Begrenzung der leuchtenden Säule in reinem Helium nicht auftritt, offenbar weil die in § 5 erwähnte negative Ionenwolke oberhalb der Säule sich in dem nicht „klebrigen" He nicht bildet.

Einige Forscher haben behauptet, daß die Längen der positiven Schichten nicht größer als der Rohrdurchmesser werden können[4]). Das ist nicht richtig. Wenn man bei einem kleinen Druck, bei dem die eventuellen Schichten Längen von mehreren Rohrdurchmessern haben müßten, für die zur Ausbildung der Raumladungen nötige Stromstärke (z. B. durch Gebrauch einer Wehneltkathode) sorgt, so erhält man auch lange Schichten. Ich habe in H_2 Schichtlängen von reichlich dem vierfachen Rohrdurchmesser bekommen.

Zuletzt möchte ich betonen, daß in meinen

1) Nach mir freundlichst mitgeteilten Beobachtungen des Herrn H. Salinger (vgl. oben) behalten die Äquipotentialflächen eine etwas kleinere Krümmung als die der leuchtenden positiven Schichten.

1) P. Neubert, Diese Zeitschr. 15, 430, 1914.
2) Diese Zeitschr. 15, 245, 1914.
3) Ich möchte bemerken, daß die in § 5 erwähnte Reinigung der Platinnetze durch Kathodenzerstäubung nach dem Rezept von Gehrcke und Seeliger (diese Zeitschr. 14, 1237, 1913) geschah.
4) Vgl. R. Holm, Göttinger Abhandl., neue Folge, Bd. 6, Nr. 2, 1908, S. 32.

Aufsätzen „Zur Theorie des Glimmstroms“ I, II und III die Bedeutung der vom Stromvorgang aufrecht erhaltenen elektrischen Ladungen besonders hervorgehoben worden ist.

(Wird fortgesetzt.)

(Eingegangen 10. Mai 1914.)

Über den Zusammenhang zwischen dem wahrscheinlichsten und dem mittleren Zustand in der statistischen Mechanik.

Von Karl F. Herzfeld.

In einer früheren Arbeit[1]) wurde folgendes Problem aufgeworfen: Im Boltzmannschen Prinzip

$$S = k \lg W$$

ist für W allgemein die Zahl der gleich wahrscheinlichen Komplexionen, die dem wahrscheinlichsten Zustand (der Maxwell-Boltzmannschen Verteilung) entsprechen, einzusetzen. Wir wollen diese Zahl G_0 nennen. Nun läßt sich im Fall eines Gases (Äquipartition) sowie im Fall der Planckschen Quanten ($E_n = n h \nu$) direkt durch Ausrechnung zeigen, daß der Wert von S ungeändert bleibt, wenn man G_0 durch M, die Zahl aller bei der gegebenen Energie möglichen Komplexionen, ersetzt. Es war nun die Frage, ob dies ganz allgemein für beliebige „Gewichte“ und beliebige Quantengesetze gilt[2]). Was würde dies nun bedeuten? Dazu müßte offenbar

$$\lg M - \lg G_0 \ll \lg M$$

sein. Das ist aber eine notwendige Bedingung für

$$M - G_0 \ll M.$$

Die Bedeutung dieser letzten Gleichung ist aber sehr einfach. $M - G$ ist die Zahl der Komplexionen der nicht Maxwellschen Zustandsverteilungen, also der thermodynamischen Nichtgleichgewichtszustände zusammengenommen. Diese soll also gegenüber der Zahl der Komplexionen, die zum Gleichgewichtszustand gehören, klein sein. Es soll also der Gleichgewichtszustand überwiegend wahrscheinlich sein. Das ist aber wieder nötig, damit das System dem zweiten Hauptsatz gehorcht, denn sonst würden eben merkbar oft Abnahmen der Entropie von selbst eintreten.

Zur Beantwortung der Frage wurde folgendermaßen vorgegangen. Wir interessieren uns für die Verteilung der Energie über die Resonatoren[1]). Wir teilen die „Energielinie“ in gleich wahrscheinliche Gebiete, die wir numerieren[2]). Dann haben also bei einer bestimmten Zustandsverteilung x_1 Resonatoren die Energie E_1, x_2 die Energie E_2, x_n die Energie E_n. Nun führen wir einen n dimensionalen Raum ein, dessen Koordinaten gerade die x sind[3]). Jedem Punkt, dessen Koordinaten ganzzahlig sind, entspricht also eine Zustandsverteilung und umgekehrt. Jeder Zustand hat nun die Komplexionszahl

$$G = \frac{(x_1 + x_2 + \ldots . x_n)!}{x_1!\, x_2!\, x_3! \ldots x_n!}.$$

Um die Gesamtzahl der zu einer bestimmten Resonatorenzahl und Energie gehörigen Komplexionen zu bilden, haben wir dies über das $n-2$-dimensionale Schnittgebilde der beiden $n-1$-dimensionalen Ebenen

$$\Sigma x_h = N, \quad \Sigma E_h x_h = E$$

zu integrieren, wobei außerdem $x_h > 0$ sein muß.

Doch ist es leichter, über das n-dimensionale Gebilde zu integrieren, das aus den obigen beiden Ebenen und den ihnen parallelen

$$\Sigma x_h = N + a, \quad \Sigma E_h x_h = E + b$$

gebildet wird, wobei dann $\lim a = 0$, $\lim b = 0$.

Nun hat der Integrand G auf dem Schnittgebilde an der Stelle $x_h = x_h^0$, die der Maxwell-Boltzmannschen Verteilung entspricht, ein Maximum G_0.

Einem freundlichen Ratschlage von Herrn Professor Debye[4]) folgend, kann man nun $\lg G$ (das natürlich ebenfalls dort Maximum ist) um das Maximum entwickeln. Setzen wir

$$x_n - x_n^0 = \varepsilon_n$$

und behalten nur quadratische Glieder bei, so wird mit Hilfe der Stirlingschen Formel

$$\lg G = \lg G_0 - \sum \frac{\varepsilon_h^2}{2 x_h^0}$$

$$G = G_0 e^{-\sum \frac{\varepsilon_h^2}{2 x_h^0}}.$$

Diese Formel gilt eigentlich nur für kleine ε_h, doch wenn x_h^0 nur genügend groß ist, so werden diejenigen G, wo sie nicht mehr gilt, so klein, daß man ihren Beitrag zum Integral und daher erst recht den gemachten Fehler vernachlässigen kann. Aus demselben Grunde brauchen wir die Bedingung $x_h > 0$ nicht weiter zu beachten. Nun wird das Integral (wir wollen es I nennen)

---

1) K. F. Herzfeld, Bemerkungen zum Boltzmannschen Prinzip, Wien. Ber. **122**, 1553, 1913.

2) Eine Bemerkung Plancks schien dafür zu sprechen. Vorlesungen über Wärmestrahlung, 2. Aufl., Leipzig 1913, S. 143.

1) Es handelt sich also um Gebilde, die durch ihre Energie allein bestimmt sind. Andere Fälle entzogen sich bisher der Behandlung.

2) Vgl. z. B. Wien. Ber. **121**, 1454, 1912.

3) Ähnlich Jeans, Dynamical theory of gases, Cambridge 1904, S. 40.

4) In einem Brief vom März 1914.

$$I = G_0 \int_n \int d\varepsilon_1 \dots d\varepsilon_n \, e^{-\sum \frac{\varepsilon_h^2}{2 x_h^0}}$$

über das von den vier Ebenen
$\Sigma \varepsilon_h = 0$, $\Sigma \varepsilon_h = a$, $\Sigma E_h \varepsilon_h = 0$, $\Sigma E_h \varepsilon_h = b$
begrenzte Gebilde.

Wir setzen nun ferner[1])

$$\frac{\varepsilon_h}{\sqrt{2 x_h^0}} = y_h,$$

$$I = G_0 \Pi(\sqrt{2 x_h^0}) \int_n \int d y_1 \dots d y_n \, e^{-\Sigma y_h^2}.$$

Die Ebenen werden

$$\Sigma y_h \sqrt{2 x_h^0} = 0, \quad \Sigma y_h \sqrt{2 x_h^0} = a,$$
$$\Sigma y_h E_h \sqrt{2 x_h^0} = 0, \quad \Sigma y_h E_h \sqrt{2 x_h^0} = b.$$

Betrachten wir nun das Schnittgebilde der beiden Ebenen

$$\Sigma y_h \sqrt{2 x_h^0} = 0, \quad \Sigma E_h y_h \sqrt{2 x_h^0} = 0.$$

Es ist eben und $n-2$ dimensional.

Nun können wir unser Koordinatensystem so drehen, daß $n-2$ Koordinatenachsen in dieses ebene Gebilde fallen, während zwei darauf senkrecht stehen.

Zur Veranschaulichung benützten wir ein dreidimensionales Beispiel. Dann schneiden sich die beiden Ebenen in einer Geraden, in die wir etwa die x-Achse legen können. Das Integrationsgebiet ist dann ein langer dünner Kanal mit parallelepipedischem Querschnitt, dessen „Höhe" die x-Achse bildet. Dann ist offenbar nach x von $-\infty$ bis $+\infty$, nach y und z nur über den Querschnitt zu integrieren.

Ganz genau so haben wir vorzugehen, nur daß die „Höhe" des Kanals kein eindimensionales ebenes Gebilde (eine Gerade) ist, sondern $n-2$ dimensional. Nennen wir die neuen Koordinaten z_h und sei etwa z_1, z_2 senkrecht auf der Höhe, so wird das Integral

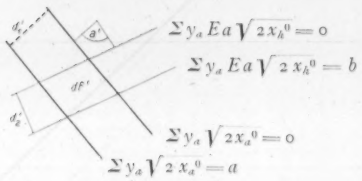
$$I = G_0 \Pi(\sqrt{2 x_h^0}) \int\int df' \, e^{-z_1^2 - z_2^2} \int_{-\infty}^{\infty} \int dz_3 \dots dz_n \, e^{-z_3^2 - z_4^2 \dots - z_n^2}$$

$$= G_0 \Pi(\sqrt{2 x_h^0}) \int\int df' \, e^{-z_1^2 - z_2^2} \sqrt{\pi}^{n-2} = \frac{G_0}{\pi} \pi \sqrt{2\pi x_h^0} \int\int df' \, e^{-z_1^2 - z_2^2}.$$

Nun können wir wegen der Kleinheit von d_1', d_2' $e^{-z_1^2 - z_2^2}$ durch 1 ersetzen und erhalten so

$$I = \frac{G_0}{\pi} \Pi(\sqrt{2\pi x_h^0}) \cdot df'.$$

Nun ist $df' = \frac{d_1' d_2'}{\sin \alpha'}$, wo d_1', d_2' (vgl. Zeichnung) der Abstand der Parallelebenen nach der Transformation, α' der Winkel zwischen den Normalen der beiden sich schneidenden Ebenen ist.



Nun sieht man leicht

$$d_1' = \frac{a}{\Sigma(\sqrt{2 x_h^0})^2} = \frac{a}{\sqrt{2N}},$$

$$d_2' = \frac{b}{\sqrt{\Sigma(\sqrt{2 x_h^0} E_h)^2}} = \frac{b}{\sqrt{2A}}$$

mit der Abkürzung $A = \Sigma E_h^2 x_h^0$;

$$\cos \alpha' = \frac{\Sigma \sqrt{2 x_h^0} \cdot E_h \sqrt{2 x_h^0}}{\sqrt{\Sigma(\sqrt{2 x_h^0})^2} \sqrt{\Sigma(E_h \sqrt{2 x_h^0})^2}} =$$

$$= \frac{2E}{\sqrt{2N}\sqrt{2A}} = \frac{E}{\sqrt{AN}},$$

$$\sin \alpha' = \frac{\sqrt{AN - E^2}}{\sqrt{AN}}, \quad df' = \frac{ab}{\sqrt{2N}\sqrt{2A}} \cdot \frac{\sqrt{AN}}{\sqrt{AN - E_h^2}} = \frac{ab}{2\sqrt{AN - E^2}}.$$

Damit haben wir die Zahl der Komplexionen gefunden, deren Zustandspunkte im früher erwähnten Kanal liegen. Um nun die Zahl auf dem ebenen Schnittgebilde zu finden, haben wir noch durch den Querschnitt, gemessen im System der $x_\varkappa$, zu dividieren[1]). Das sieht man am leichtesten so: Es handelt sich um das „Gewicht" des mit der „Massendichte" G belegten Gebildes. Wäre $G = 1$, so würde es sich um den Inhalt der „Kanalhöhe" handeln, die man erhält, indem man das Volum des Kanals durch seinen Querschnitt dividiert.

Nun ist $df = \frac{d_1 d_2}{\sin \alpha}$ (jetzt alles im System x_h)[1])

$$d_1 = \frac{a}{\sqrt{\Sigma 1^2}} = \frac{a}{\sqrt{n}}, \quad d_2 = \frac{b}{\sqrt{\Sigma E_h^2}} = \frac{b}{B},$$

$$B = \Sigma E_h^2,$$

[1]) Nach einer Anregung von Herrn Prof. Hasenöhrl und Herrn Dr. Schrödinger.

[1]) An dieser Stelle ist (l. c., S. 8) ein Fehler, indem dort nach N und E differenziert ist, was einer Division durch ab entspricht.

$$\cos\alpha = \frac{\Sigma_1 \cdot E_k}{\sqrt{\Sigma 1^2}\sqrt{E_k^2}} = \frac{C}{\sqrt{n}\sqrt{B}},$$

$$C = \Sigma E_k,$$

$$\sin\alpha = \frac{\sqrt{nB - C^2}}{\sqrt{nB}}, \qquad df = \frac{ab}{\sqrt{nB - C^2}}.$$

So wird zum Schluß

$$I = \frac{1}{2\pi}\frac{\sqrt{nB - C}}{\sqrt{AN - E^2}} \cdot G_0 \Pi\left(\sqrt{2\pi x_k^0}\right).$$

Nun kann man sich noch leicht überzeugen, daß

$$A = \frac{E^2}{N} + kT^2\frac{dE}{dT},$$

also

$$AN - E^2 = RT^2\frac{dE}{dT}.$$

Die Bedeutung von B, C und n konnte ich mir aber nicht recht klar machen, doch ist jedenfalls n eine große Zahl.

Was folgt nun aus diesem Rechnungsresultat für unsere ursprüngliche Fragestellung? Man sieht erstens, daß man ganz allgemein, ohne Beschränkung auf besondere Systeme, $\lg G_0$ durch $\lg M$ ersetzen kann. Zweitens aber ist ebenso allgemein M viel größer als G_0, so daß der so wie früher definierte Maxwell-Boltzmannsche Zustand durchaus nicht überwiegend wahrscheinlich, sondern sogar recht unwahrscheinlich ist. Er hat nur dieselbe Größenordnung der Wahrscheinlichkeit (die allein für den Logarithmus in Betracht kommt), wobei also von derselben Größenordnung $N^a e^{-bN}$ und e^{-bN}, als von verschiedener e^{-bN} und $e^{(a-b)N}$ gelten, wenn $\lim_{N=\infty} a$, b endlich ist ($\neq 0$).

Will man also den Maxwell-Boltzmannschen Zustand mit dem thermodynamischen Gleichgewicht identifizieren, so darf man ihn nicht in so enge Grenzen einschließen (muß also noch Komplexionen dazu nehmen). Nun kann man die Grenzen auf zweierlei Weise erweitern. Man kann erstens die Elementargebiete der Energie vergrößern (d. h. n verkleinern), indem man etwa je zwei zusammen nimmt, so daß in der Neueinteilung

$$x' = \frac{n}{2}, \qquad x_0' = x_0 + x_1, \qquad x_1' = x_2 + x_3,$$

$$x_x' = x_{2x} + x_{2x+1}.$$

Das macht zwar für den Absolutwert von I, M sehr viel aus, man sieht aber sehr leicht, daß man damit unmöglich so weit kommt, daß $\frac{G}{M} \sim 1$. Zweitens kann man die Zustandsdefinition etwas erweitern, indem man den x_k einen gewissen Spielraum läßt und alle Zustände noch zum wahrscheinlichsten rechnet, für die

$$x_k^0 - \delta_k < x_k < x_k^0 + \delta_k.$$

Die Breite des Spielraums $2\delta_k$, die gewährt werden muß, damit $\frac{M - G}{M}$ unter einer gegebenen Größe bleibt, läßt sich nun ermitteln.

Zu diesem Zweck schlagen wir um den Nullpunkt unseres Systems der x_x (und y_x) eine n-dimensionale Kugel mit dem Radius R. Diese schneidet unser n — 2-dimensionales ebenes Gebilde in einer n — 2-dimensionalen Kugel, und über deren Inneres ist zu integrieren (dreidimensionales Beispiel x von $-R$ bis $+R$).

Bezeichnen wir den Wert des Integrals mit K_R, so wird

$$\frac{G}{M} = \frac{K_R}{K_\infty} = \frac{\int_0^R dR\, e^{-R^2} R^{n-3}}{\int_0^\infty dR\, e^{-R^2} R^{n-3}} =$$

$$= 1 - \frac{\int_R^\infty dR\, e^{-R^2} R^{n-3}}{\int_0^\infty dR\, e^{-R^2} R^{n-3}}.$$

Nun wird (für gerade n; bei ungeraden verläuft die Rechnung ganz ähnlich)

$$\frac{K_R}{K_\infty} = 1 - e^{-R^2}\sum_0^{\frac{n-2}{2}} \frac{R^{2h}}{(2h!)}.$$

Wir wollen nun die Summe abschätzen. Es ist

$$\frac{R^{2h}}{(2h)!} < \frac{R^{2h}}{h!\,2^h} = \frac{1}{h!}\left(\frac{R^2}{2}\right)^h,$$

$$\Sigma < \Sigma,$$

also

$$\sum_0 \frac{R^{2h}}{(2h)!} < \sum_0^\infty \left(\frac{R^2}{2}\right)^h \frac{1}{h!} = e^{+\frac{R^2}{2}}.$$

Also

$$\frac{K_\infty - K_R}{K_\infty} = \frac{M - G}{M} < e^{-R^2} e^{\frac{R^2}{2}} = e^{-\frac{R^2}{2}}.$$

Das bedeutet also

$$\Sigma y_x^2 = \Sigma z_x^2 < R^2,$$

$$\Sigma\left(\sqrt{2\,x_x^0}\right)^2 < R^2.$$

Setzen wir

$$\varepsilon_x = \varrho\sqrt{2\,x_x^0},$$

so wird

$$\Sigma\varrho^2 = n\varrho^2 < R^2.$$

1) Für Planecksche Quanten und hohe Temperatur ist $\sqrt{nB - C^2}$ von der Größenordnung $\frac{E^2}{h\nu}$.

Das bedeutet also: Es reicht, den x_h einen relativen Spielraum

$$\frac{\delta_h}{x_h^0} = \frac{\varrho_{\max}\sqrt{2}}{\sqrt{x_h^2 n}} = \frac{R\sqrt{2}}{\sqrt{x_h^0 n}}$$

zu erteilen, damit die nicht in diesen Spielraum einbegriffenen Zustände nur den Bruchteil $e^{-\frac{R^2}{2}}$ ausmachen.

Setzen wir etwa $R = 10$, so wird

$$\frac{\delta_h}{x_h^0} = \frac{14}{\sqrt{x_h^0 n}},$$

also noch recht eng, das reicht aber, um $e^{-\frac{R^2}{2}}$ auf den niedrigen Wert $2 \cdot 10^{-22}$ herabzudrücken.

Zusammenfassung: Es wird gezeigt, daß man allgemein im Boltzmannschen Prinzip $S = k \lg W$ für W an Stelle der Komplexionszahl des wahrscheinlichsten Zustands die Komplexionszahl aller Zustände schreiben kann, die mit der gegebenen Teilchenzahl und Energie verträglich sind. Damit aber der wahrscheinlichste Zustand gleichzeitig überwiegend wahrscheinlich werde, muß man der Zustandsverteilung einen gewissen, allerdings recht engen Spielraum lassen, der berechnet wird.

(Eingegangen 26. Juli 1914.)

Messung der Elastizitätskonstanten aus den Tonhöhen einfacher und zusammengesetzter Stäbe.

Von Oswald Grögor.

Wiederholt wurden der Elastizitätsmodul, der Torsionsmodul und die Elastizitätszahl (Poissonsche Zahl) aus der Beobachtung der Schwingungszahlen des Longitudinal- und des Torsionstones elastischer Stäbe bestimmt. Auf zusammengesetzte Stäbe wurde diese Methode bisher noch nicht angewandt. Da ich in der Lage war auf eine genaue Weise Tonhöhenbestimmungen vorzunehmen, so versuchte ich die akustische Bestimmungsmethode einiger Elastizitätskonstanten.

Wird ein in seiner Mitte fest eingeklemmter, an beiden Enden freier Stab von der Länge l in Longitudinal- und hierauf in Torsionsschwingungen versetzt, so bestehen die Beziehungen:

$$n = \frac{1}{2l}\sqrt{\frac{E}{\varrho}} \qquad n' = \frac{1}{2l}\sqrt{\frac{K}{\varrho}},$$

wenn n und n' die bezüglichen Schwingungszahlen seiner Grundtöne und ϱ seine Dichte bedeuten. Bei Berücksichtigung der Gleichung:

$$K = \frac{E}{2(1+\mu)},$$

durch welche der Torsionsmodul K mit dem Elastizitätsmodul E und der Elastizitätszahl μ in Beziehung gebracht wird, ergibt sich[1]):

$$\mu = \frac{\left(\frac{n}{n'}\right)^2 - 2}{2}.$$

Werden n und n' bestimmt, so kann man mit Hilfe der angeführten Ausdrücke die Elastizitätskonstanten E, K, μ berechnen.

Chladni[2]) Savart[3]) und Wertheim[4]) führten nach dieser Methode Messungen aus, und bestimmten die Schwingungszahlen n und n' aus der Länge schwingender abgestimmter Saiten (Sonometer). Später wiederholte H. Schneebeli[5]) Bestimmungen in der gleichen Art und erhielt die Schwingungszahlen mit Hilfe der Kundtschen Staubfiguren. Grüneisen[6]) regte gleichfalls Stäbe zu longitudinalen und drehenden Schwingungen an und ermittelte deren Tonhöhen ebenfalls nach der Kundtschen Staubfigurenmethode. Erwähnt sei noch, daß Schulze[7]) sich einer verwandten Methode zur Bestimmung von μ bediente. Er bestimmte die Schwingungszahlen der Transversal- und Torsionstöne von Stäben, jedoch mit rechteckigem Querschnitt nach der von Melde zur Messung hoher Schwingungszahlen ausgearbeiteten Resonanzmethode, d. h. aus dem Verschwinden der Schwebungen mit ein und derselben Stimmgabel von bekannter Schwingungszahl, oder aus dem Auftreten der maximalen Resonanz der Stimmgabel. Später[8]) benutzte er auch Longitudinalschwingungen von Drähten zur Berechnung von E. Die Schwingungszahl des Longitudinaltones wurde dadurch bestimmt, daß die Höhe des ersten Differenztones ermittelt wurde, den er mit einer Stimmgabel von R. Koenig von bekannter Schwingungszahl gab. Die Höhe des Differenztones selbst wurde durch Schätzung seines Tonintervalles gegen eine andere Stimmgabel von bekannter Schwingungszahl bestimmt. — Die letzte Formel zeigt, daß bei dieser akustischen Bestimmungsmethode der Größe μ eine genaue Messung der Höhe des Longitudinal- und Torsionstones notwendig ist; dazu ist aber erforderlich, daß beide Töne lange Zeit hindurch gehört werden können.

1) Siehe Handbuch der Physik v. Dr. A. Winkelmann, 2. Aufl. I. Bd. 1. Hälfte, S. 744.
2) Chladni, Die Akustik, Leipzig 1830.
3) Savart, Mémoires de l'Acad. de France, Tom. VIII, S. 450.
4) G. Wertheim, Annales de chimie et de physique, 3. Série, Tome 50, 1857, S. 262.
5) H. Schneebeli, Pogg. Ann., **140**, 598, 1870.
6) E. Grüneisen, Ann. d. Physik, **25**, 825, 1908.
7) F. A. Schulze, Ann. d. Physik, **13**, 583, 1904; Sitzungsber. d. Gesellsch. zur Beförderung der gesamten Naturwissensch. zu Marburg, 80, 1903.
8) F. A. Schulze, Ann. d. Physik, **31**, 1, 1910.

Bei den hier vorliegenden Messungen wurden die Schwingungszahlen n und n' mit einer Cagniard la Tourschen Sirene bestimmt, welche auf die Höhe des zu untersuchenden Tones gebracht wurde. Der Tourenzähler, mit welchem die Sirene versehen war, wurde entfernt. Ist der Ton auf der gewünschten Höhe, so soll die Tourenzahl der Sirene genau bestimmt werden können. Dies war mir in einer bisher noch nicht erreichten Weise möglich durch eine von Tuma[1]) veröffentlichte Methode zur Messung des Momentanwertes einer Rotationsgeschwindigkeit.

Zu den älteren Apparaten, welche früher zur Bestimmung der Dauer einer Erscheinung verwendet wurden, gehört das Hippsche Chronoskop. Tuma hat diesen Apparat abgeändert und verwendete nur mehr das Uhrwerk desselben. Ich will ganz kurz die Beschreibung des veränderten Chronoskopes anführen und angeben, wie die Messung der Schwingungszahl des Tones der Sirene erfolgte.

Messung der absoluten Schwingungszahl eines Tones.

Fig. 1 zeigt das Chronoskop, bei welchem über dem oberen Zifferblatte seines Uhrwerkes

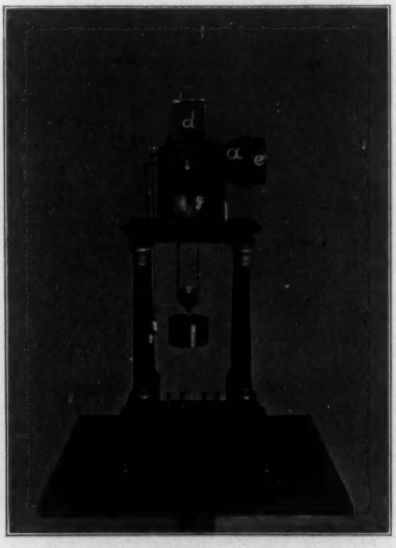


Fig. 1.

1) J. Tuma, diese Zeitschr., 9, 565, 1908.

eine photographische Kamera (a) errichtet wurde. Statt des ehemaligen Zeigers wurde auf die mittels eines Mitnehmers verlängerte Zeigerachse ein kreisförmiges dünnes Scheibchen b befestigt, das eine dreieckige Öffnung hat. Innerhalb der Kamera durchbricht die verlängerte Achse eine unter 45° gegen das Zifferblatt geneigte und innen mit einem Glasspiegel versehene Wand, so daß in der Kamera die Scheibe b vor dem Glasspiegel rotiert. Vor b ist die Kamera durch eine Glasplatte verschlossen, die eine gelbgefärbte in 100 Teile geteilte eingeätzte Kreisteilung c besitzt. Eine daselbst an der Kamera angebrachte Führung gestattet eine kleine photographische Kassette d vor die Teilung zu schieben. Licht, das durch die seitliche zylindrische Öffnung e in die Kamera eintritt, wird an dem Glasspiegel reflektiert, gelangt durch das dreieckige Fenster des Scheibchens b und erzeugt bei ruhendem Scheibchen eine in Fig. 2 sichtbare zackige leuchtende Stelle innerhalb der gleichfalls jedoch minder hellen Kreisteilung c. Gelangt jedoch intermittierendes Licht bei e in die Kamera und rotiert b dadurch, daß das Uhrwerk in Gang gesetzt wurde, so erzeugt das reflektierte Licht auf der stark lichtempfindlichen Schichte einer in der eingeschobenen Kassette befindlichen photographischen Platte ein Schattenbild der Teilung und Schattenbilder des Scheibchens b entsprechend den jeweiligen Lagen

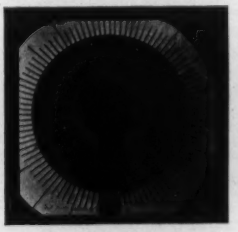


Fig. 2.

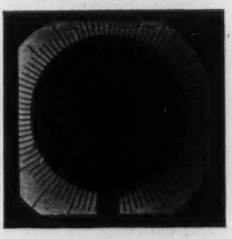


Fig. 3.

desselben in den Momenten, während welchen immer Licht eintritt. Nach der Entwicklung der Platte sieht man sternförmig innerhalb einer Kreisteilung angeordnete Zacken. Fig. 2 und Fig 3.

Das durch die Sirene erzeugte intermittierende Licht gelangte durch Reflexion in die Kamera. Fig. 4 zeigt die für eine solche Messung ausgerüstete Sirene. Die Achse der Sirene trägt eine dünne Blechscheibe a mit 10 Löchern. Die Sirenenscheibe b hat 25 Löcher. Oberhalb und unterhalb der Scheibe a sind in Gehäusen c und d lichtdicht eingeschlossen je ein unter 45^0 gegen den Lichtstrahl geneigter Spiegel S_1 und S_2. Das Licht f einer Bogenlampe wird von S_1 durch eines der im Kreise angeordneten Löcher in der Scheibe a auf S_2 und von da in

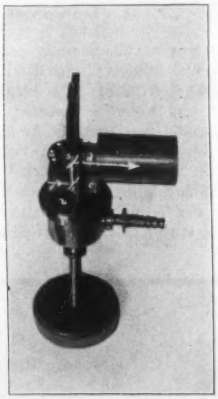


Fig. 4.

die Kamera des Chronoskopes reflektiert. Fig. 1 zeigt, daß das Chronoskop unterhalb der Kamera noch ein zweites in 100 Teile geteiltes Zifferblatt g besitzt. Während einer ganzen Umdrehung der Zacke im Scheibchen b, rückt der Zeiger über g bloß um einen Teilstrich der Teilung weiter. Die Zeit zu einer Anzahl ganzer Umdrehungen des Zeigers wurde aus sehr vielen Messungen mit einer Stoppuhr bestimmt. Es ergab sich für die Drehung der Zacke um einen Teilstrich der Teilung c ein Mittelwert von 0,001020 sec. Hat man bei einer Aufnahme (Fig. 2 und 3) die Anzahl der fast auf den ganzen Umfang der Teilung entfallenden Zacken abgezählt, so braucht nur noch nachgesehen zu werden, wie viele Teilstriche dieselben insgesamt umfassen; es läßt sich dann die Zeit für eine Umdrehung der Sirene und somit die Schwingungszahl ihres Tones berechnen. Das intermittierende Licht darf bei einer Messung nur so lange in die Kamera gelangen, als eine Umdrehung des Scheibchens b dauert. Um dies zu erreichen, wurde zwischen die Sirene und die Lichtquelle ein in Fig. 5 ersichtlicher Fallverschluß eingeschaltet. Ein vertikal feststehendes Brett m trägt seitwärts eine Führung, um eine aus starkem Blech hergestellte Fallplatte r durch Herausziehen eines Stiftes frei herabfallen zu lassen. Die Fallplatte hatte einen vertikalen Ausschnitt, welcher es zuließ, daß das Licht einer Bogenlampe F mit Hilfe einer Sammellinse l durch eine Öffnung im Brette m in die Sirene hineinkonzentriert werden konnte. Dadurch, daß der Ausschnitt seiner vertikalen Ausdehnung nach verstellbar war, exponierte wunschgemäß die Fallplatte während ihres freien Falles.

Messungen.

Fig. 5 zeigt die Versuchsanordnung. Zu den Messungen wurden gezogene Stäbe mit kreisförmigem Querschnitt aus Messing, Eisen, englischem Stahl und Glas verwendet, die in ihrer Mitte durch eine scharfkantige kreisförmige Schneide fest eingeklemmt waren. Das eine freie Ende wurde in der Längsrichtung gerieben. Es zeigte sich beim Reiben als zweckmäßig ein Stück Filz zu verwenden, der zuvor mit pulverisiertem Kolophonium bestreut worden war; man erhielt einen intensiven Longitudinalton. Behufs Messung seiner Tonhöhe mußte der Sirenenton mit ihm zur Übereinstimmung gebracht werden. Es war jedoch nicht möglich, auf so einfache Weise die Stäbe zu kräftigen und länger anhaltenden Torsionsschwingungen anzuregen. Gerade diese Bedingung ist maßgebend für die ganz genaue Bestimmung jenes Augenblickes, wo die Tonhöhe des geriebenen Stabes mit jener der Sirene übereinstimmt. Ich erreichte dies,

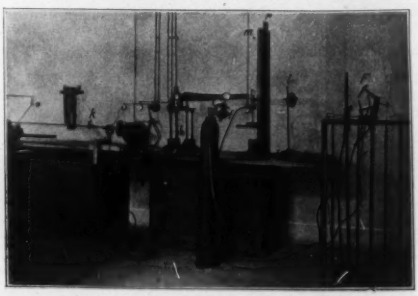


Fig. 5.

indem ein Zylinder k (Fig. 5) aus hartem Holz fest an eine horizontale Achse angeschraubt und mit einem Gleichstrommotor in Rotation versetzt wurde. Das Holz wurde nun genau zu einem Hohlzylinder ausgedreht, in der Mitte ein Stück längs der Achse und dann senkrecht dazu bis zur Mitte eingesägt, so daß eine Hälfte des Hohlzylinders abgenommen und für eine Messung wieder angeschraubt werden konnte. Dieser, sowie der übriggebliebene noch fest an der Achse sitzende halbe Hohlzylinder, wurden innen mit Filz ausgekleidet und gut mit Kolophonium bestreut. Behufs Erzeugung des Torsionstones führte man das eine freie Ende des fest eingeklemmten Stabes ca. 1 cm weit in den Hohlzylinder ein und setzte den Motor in Betrieb. Durch mäßiges Anpressen des Hohlzylinders an den Umfang des Stabendes vernahm man einen überaus intensiven beliebig lang andauernden Torsionston. Dabei mußte die Drehachse des Hohlzylinders genau in die Verlängerung des Stabes gestellt werden; zu diesem Zwecke war auch die Klemmvorrichtung des Stabes der Höhe nach verstellbar eingerichtet.

Die Sirene mußte wegen der zu erreichenden hohen Tourenzahl (wie z. B. beim Reiben des Stahlstabes) unter großem Druck rotieren; sie wurde deshalb durch Einleiten von Kohlensäuregas angetrieben. Fig. 5 zeigt die Stahlflasche, welche die Kohlensäure auf einen hohen Druck komprimiert enthält. An die Kohlensäurebombe war ein Druckreduzierventil angeschraubt, welches vermittels eines Gummischlauches das Gas unter jedem beliebigen Druck der Sirene zuzuführen gestattete. Bei einer kleinen Tourenzahl wurde zum Antreiben der Sirene eine rotierende Kapselluftpumpe als Kompressor verwendet, welche nahezu bis 2 Atmosphären Überdruck gab. Die Identität der Töne von Sirene und schwingendem Stab wurde mittels der gehörten Schwebungen bestimmt. Durch die Regulierung des Gasdruckes vermöge des Druckreduzierventils, und durch teilweises Eindrücken des zur Sirene führenden Gummischlauches, war es möglich, so langsame Schwebungen zu entwickeln, daß auf das genaueste der Moment der Gleichheit beider Töne, d. h. das Verschwinden der Schwebungen gefunden wurde. Durch Herausziehen eines Stiftes exponierte dann durch ca. 0,1 sec der Fallverschluß, und die Messung der Schwingungszahl war erfolgt. Ich glaube eine der genauesten Methoden der Tonhöhenbestimmung bei meinen Messungen angewandt zu haben. Bei einiger Übung gelang es z. B. für den Torsionston einer Messingstange nacheinander die folgenden Werte für die Schwingungszahlen zu erhalten:

647,720, 647,728, 647,836, 647,868,
647,902, 647,836, 647,808, 647,864,
647,778, 647,836, 647,896, 647,963.

Der Mittelwert ist 647,836; somit beträgt die größte Abweichung 0,127, das sind 0,019% des Mittelwertes.

Fig. 2 und 3 zeigen zwei Aufnahmen für den Longitudinal- und Torsionston eines Stabes. Die Schwingungszahl ergibt sich beispielsweise aus der Aufnahme Fig. 3 folgendermaßen:

Es entfallen 91,5 Teile auf 24 Zacken oder Belichtungen; daher erfolgen 2,4 Touren der Sirene oder

$2{,}4 \times 25 = 60$ Luftstöße in
$91{,}5 \times 0{,}001020 = 0{,}09333$ sec. Somit ist 642,880 die gesuchte Schwingungszahl.

Bei jeder Tonhöhenbestimmung wurde aus 20 Messungen, welche beinahe übereinstimmende Schwingungszahlen ergaben, das Mittel genommen. Die Resultate der Beobachtungen seien in der folgenden Tabelle angeführt. Die beiden verwendeten Messingstäbe mit verschiedenem Querschnitte waren aus derselben Legierung hergestellt. Die Länge der Stäbe wurde mittels des Kathetometers, die Dichten mittels des Pyknometers gemessen.

Material	Dimension des Stabes: Länge cm	Dimension des Stabes: Durchmesser cm	Dichte ϱ	Schwingungszahlen: Longitudinalton n	Schwingungszahlen: Torsionston n'	Elastizitätsmodul E kg-Gew./mm²	Torsionsmodul K kg-Gew./mm²	Elastizitätszahl μ
Messing	161,79	1,4	8,42	1067,908	647,836	10249	3772	0,359
Messing	181,75	1,2	8,42	950,538	576,701	10247	3772	0,358
Eisen	159,84	1,3	7,724	1558,5	970,94	19544	7585	0,288
Englischer Stahl	161,1	1,4	7,86	1614,8	990,5	21689	8160	0,329
Böhmisches Glas	150,45	1,34	2,685	1724,57	1100,44	7370	3001	0,228

Da durch die Verwendung eines Motors es möglich war, auf maschinellem Wege einen Torsionston langandauernd und sehr intensiv zu erzeugen, so versuchte ich noch die Bestimmung der Elastizitätsmoduln in der Weise, daß der Torsionston eines 152,48 cm langen Glas-

stabes besonders genau ermittelt wurde. Es ergab sich die Schwingungszahl 1701,72. Die Längen der in der vorhergehenden Tabelle angeführten Stäbe wurden so lange verkleinert, bis ihre Longitudinaltöne gleich dem bestimmten Torsionston waren. Die folgende Tabelle zeigt die für die einzelnen Stäbe ermittelte Länge und die dann berechneten Elastizitätsmoduln.

Material	Schwingungszahlen		Länge des Stabes in cm	E
	$n_{long.}$	$n'_{tors.}$		
Glas	—	1701,72	152,48	—
Engl. Stahl .	1701,72	—	152,88	21691
Eisen . . .	1701,72	—	146,40	19547
Messing . .	1701,72	—	101,54	10251

Man erkennt, daß mittels eines entsprechend hohen auf diese Art erzeugten lang anhaltenden Torsionstones, dessen Höhe nur einmal in der früheren Weise genau bestimmt werden muß, durch Längenänderungen der Stäbe die Elastizitätskonstanten ihres Stoffes mit hinreichender Genauigkeit sich bestimmen lassen.

Häufig ist es nicht möglich, sich aus dem zu untersuchenden Material so lange Stäbe herzustellen, um sie zu Schwingungen anregen zu können, oder solche Stäbe überhaupt in Schwingungen zu versetzen. In solchen Fällen kann man nach Stefan[1]) kurze Stäbchen aus dem zu untersuchenden Material an einen der früher verwendeten längeren und leicht zum Tönen zu bringenden Stäbe ansetzen. Regt man den so erhaltenen zusammengesetzten Stab wieder zu Longitudinal- und Torsionsschwingungen an und bestimmt man in der früheren Weise die Tonhöhen, so lassen sich, wie im weiteren nun gezeigt werden soll, die Elastizitätskonstanten des Stoffes, aus dem das kurze angesetzte Stäbchen besteht, bestimmen.

Bestimmung der Elastizitätskonstanten mit Hilfe der Longitudinal- und Torsionsschwingungen von zusammengesetzten Stäben.

Sind n und n' die Schwingungszahlen des Longitudinal- und Torsionsgrundtones eines bereits bei den früheren Messungen verwendeten Stabes und bedeuten n_0 und n_0' die entsprechenden Tonhöhen des nunmehr zusammengesetzten Stabes, so fand Stefan für die Longitudinalschwingungen eines aus zwei heterogenen Stücken zusammengesetzten an beiden Enden freien Stabes die Gleichung:

$$\frac{\tan g\, A}{A} + \frac{p \cdot n}{p' \cdot n_0 \cdot \pi} \tan g \left(\frac{n_0 \cdot \pi}{n}\right) = 0.$$

Darin bedeuten p und p' das Gewicht des langen Stabes, beziehungsweise des angefügten kurzen Stäbchens. Bestimmt man die Schwingungszahlen n und n_0 der Grundtöne, welche der längere Teil für sich und der zusammengesetzte Stab hervorrufen, wenn beide in ihrer Mitte eingeklemmt longitudinal schwingen, so kann man aus der obigen Gleichung A berechnen. Es gilt dann:

$$A = 2\pi n_0 l' \sqrt{\frac{\varrho'}{E'}},$$

aus welcher Gleichung der Elastizitätsmodul E' für das Material des kurzen Stäbchens sich berechnen läßt, wenn die Dichte ϱ' und die Länge l' des letzteren bekannt sind.

Ganz analoge Gleichungen, wie Stefan nur für longitudinale Schwingungen zur Berechnung der Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Schalles in den angefügten Stäbchen entwickelt hat, lassen sich auch für die Torsionsschwingungen eines aus zwei Stücken zusammengesetzten Stabes ableiten.

Sind die Querschnitte der aneinandergesetzten Stäbe gleich, so lauten die Gleichungen:

$$\frac{\tan g\, B}{B} + \frac{\varrho \cdot l}{\varrho' l'} \frac{n'}{n_0' \cdot \pi} \tan g \left(\frac{n_0' \pi}{n'}\right) = 0.$$

$$B = 2\pi \cdot n_0' l' \sqrt{\frac{\varrho'}{K'}}.$$

Sind die Dichten ϱ, ϱ' und die Längen l, l' des Stabes beziehungsweise des angefügten Stäbchens bekannt, und bestimmt man die Schwingungszahlen n_0' und n' der Grundtöne, welche der zusammengesetzte Stab und der längere Teil desselben für sich hervorrufen, wenn beide in der Mitte eingeklemmt zu Torsionsschwingungen angeregt werden, so ergibt sich wieder aus der ersten Gleichung B, daher aus der zweiten der Torsionsmodul K' jenes Materials, aus dem das kurze angesetzte Stäbchen hergestellt ist.

Die Gleichungen zeigen, daß zur Berechnung der Größen E' und K' eine genaue Tonhöhenbestimmung notwendig ist. Bei den folgenden Messungen erwies sich die früher angeführte Tonhöhenbestimmung als recht brauchbar.

Die verschiedenen zu untersuchenden kurzen Stäbchen wurden, je nachdem ihr Durchmesser 1,4 cm oder 1,2 cm betrug, an die eine oder andere schon bei den früheren Messungen verwendete Messingstange von gleichem Querschnitte angesetzt. Daher sind die Werte für n und n' aus der früheren Tabelle zu entnehmen. Metallstäbchen wurden an die Messing-

1) J. Stefan, Sitzb. d. Akad. d. Wissenschaften, 55, II. Abt., 597, 1867; 57, II. Abt., 697, 1868.

stangen weich angelötet. Als Kohlenstäbchen wurde eine negative Kohle einer Bogenlampe verwendet; die eine Stirnfläche des Stäbchens wurde galvanisch verkupfert und dann an die Messingstange angelötet. Um eine feste Vereinigung der beiden zu verbindenden Stabteile zu erzielen, wurden stets die zwei Stirnflächen, welche vereinigt werden sollten, zuvor aufgerillt. Während der Messung der Schwingungszahlen n_0 und n_0' des zusammengesetzten Stabes wurde mittels angelegter Pendelchen beobachtet, daß das angesetzte Stäbchen als elastischer Körper mitschwingt.

Bei den Messungen zeigte sich, daß der zusammengesetzte Stab kaum zum Tönen zu bringen war, wenn der Knoten in der Nähe der Vereinigungsstelle der beiden Stäbe lag. Töne, für welche der Schwingungsbauch fast in den, beiden Stäben gemeinsamen Querschnitt fiel, waren leicht zu erregen.

Die folgenden zwei Tabellen enthalten die Ergebnisse der Messungen. Die erste Tabelle zeigt die Bestimmungen der Elastizitätskonstanten, bei welchen die Stäbchen stets an die stärkere Messingstange angesetzt wurden. Die zweite Tabelle gibt die Resultate bei Benutzung der dünneren Messingstange.

Um zu erkennen, wie weit die angeführten Formeln mit dem Experiment übereinstimmen, wurde bei der ersten Messung an die Messingstange von 1,4 cm Durchmesser ein 41,35 cm langes Messingstäbchen desselben Materials angelötet. Ein Blick auf die Tabellen zeigt, daß die Genauigkeit, welche bei Messungen dieser Art verlangt werden kann, als vollkommen hinreichend bezeichnet werden muß.

Messingstab			Messingstäbchen			Messingstab		Zusammengesetzter Stab		E'	K'	μ
l	Durchmesser	Gewicht p	l'	Gewicht p'	Dichte ϱ'	Long. n	Tors. n'	Long. n_0	Tors. n_0'			
161,79cm	1,4 cm	2097,1 g	41,35cm	535,4 g	8,42	1067,908	647,836	850,665	515,938	10246	3764	0.361
			Kupferstäbchen									
161,79cm	1,4 cm	2097,1 g	38,35cm	527,6 g	8.937	1067,908	647,836	856,138	519,031	11211	3957	0,417
			Hartgummistäbchen									
161,79cm	1,4 cm	2097,1 g	21,4 cm	40,85 g	1,24	1067,908	647,836	1046,829	635,024	2480	865	0,433

Messingstab			Bleistäbchen			Messingstab		Zusammengesetzter Stab		E'	K'	μ
l	Durchmesser	Gewicht p	l'	Gewicht p'	Dichte ϱ'	Long. n	Tors. n'	Long. n_0	Tors. n_0'			
181,75cm	1,2 cm	1730,3 g	21,4 cm	275,2 g	11.37	950,538	576,701	794,095	481,191	1746	626	0.394
			Zinnstäbchen									
181,75cm	1,2 cm	1730,3 g	25 cm	206,21 g	7,29	950,538	576,701	844,641	512,220	5010	1753	0,428
			Kohlenstäbchen									
181,75cm	1,2 cm	1730,3 g	15,4 cm	23,7 g	1,86	950,538	576,701	937,290	565,805	1654	653	0,266
			Zinkstäbchen									
181,75cm	1,2 cm	1730,3 g	25 cm	203,14 g	7,19	950,538	576,701	850,042	515,75	10040	3770	0,331

Diese Messungen wurden im physikalischen Institute der k. k. deutschen technischen Hochschule in Prag ausgeführt. Dem Vorstande dieses Institutes, Herrn Prof. Dr. Tuma, bin ich zu großem Danke verpflichtet, da ich ihm die Anregung zu der vorliegenden Arbeit verdanke und er mir in bereitwilligster Weise die Apparate des Institutes zur Verfügung stellte.

Prag, im Juli 1914.

(Eingegangen 3. August 1914.)

Quanteneffekt im Hochfrequenzspektrum.

Von A. Landé.

J. Franck und G. Hertz[1]) zeigten, daß Hg-Atome durch auftreffende Elektronen ionisiert werden und die ultraviolette Woodsche Resonanzlinie $\lambda = 253{,}6\,\mu\mu$ aussenden, wenn die kinetische Energie der Elektronen den kritischen Betrag $\varepsilon_c = h \cdot \frac{c}{\lambda} = h\nu$ erreicht. Es ist zu ver-

1) Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. 16, 457 und 512, 1914.

muten, daß sich eine entsprechende Beziehung auch bei andern Elementen und für andere charakteristische Spektrallinien vorfindet. Nun hat Moseley[1]) die sekundären Röntgenspektra der meisten Elemente des periodischen Systems untersucht und mit großer Genauigkeit eine lineare Beziehung zwischen den Atomnummern N (Ntes Element im periodischen System) und den Quadratwurzeln aus den Hochfrequenzen ν des Barklaschen K- und L-Typus gefunden. Andrerseits hat Whiddington[2]) beobachtet, daß eine Reihe chemischer Elemente unter dem Einfluß primärer Röntgenstrahlung nur dann sekundäre Strahlen aussendet, wenn die primäre Strahlung durch Elektronenstöße hervorgerufen wird, deren Stoßenergie oberhalb einer kritischen Energie ε_c liegt; Whiddington fand die zugehörige kritische Elektronengeschwindigkeit v_c nahezu proportional dem Atomgewicht A des sekundären Strahlers ($v_c = A \cdot 10^8$). Ein Vergleich der kritischen Elektronenenergien von Whiddington mit den Moseleyschen Röntgenfrequenzen zeigt bei allen untersuchten Elementen eine nahe Übereinstimmung zwischen ε_c und der mit h multiplizierten langsamsten und stärksten Röntgenfrequenz K_α[3]), wie aus folgender Tabelle hervorgeht:

Element	Whiddington gemessen Volt	Whiddington berechnet $\varepsilon_c : e$	Moseley gemessen $\lambda \cdot 10^8$	Moseley berechnet $h \cdot \nu : e$	Quotient $\varepsilon_c : h\nu$
Al	2 200	7,3	8,346	5,0	1,4
Cr	7 320	24,4	2,301	18,1	1,3
Fe	9 600	32,0	1,946	21,6	1,4
Ni	10 750	35,8	1,662	25,2	1,4
Cu	11 080	36,9	1,549	27,0	1,3
Zn	11 280	37,6	1,442	29,0	1,3
Se	15 400	51,3		35,0*	1,4

*) Aus Moseleys Interpolationsformel abgeleitet.

Für das elektrische Elementarquantum ist $e = 4{,}7 \cdot 10^{-10}$ genommen, für h der Wert $6{,}55 \cdot 10^{-27}$. Es zeigt sich also, daß für alle untersuchten Elemente im Gebiet der Röntgenfrequenzen ein Quanteneffekt besteht, der dem von Franck und Hertz im Ultravioletten entdeckten analog ist.

Daß die Elektronenenergien ε_c etwas größer als die zugehörigen $h\nu$ beobachtet wurden, stimmt mit der bei allen Resonanzvorgängen bei Röntgenstrahlen in Erscheinung tretenden Tatsache überein, daß das Resonanzgebiet um 12—20% nach Rot gegen das Erregungsgebiet verschoben ist[1]).

Nach J. Stark[2]) ist $\lambda = 253{,}6\ \mu\mu$ die langsamste Frequenz einer vom neutralen *Hg*-Atom ausgesandten Serie, welcher also die kleinste kritische Stoßenergie ε_c entspricht; analog ist zu vermuten, daß bei Elementen, welche L-Strahlung neben der härteren K-Strahlung aufweisen (Elemente mit höherem Atomgewicht als 90), ε_c sich $= h\nu_L$ (statt $= h\nu_K$) findet, wo ν_L eine der Moseleyschen L-Frequenzen ist.

1) Phil. Mag. **26**, 1024, 1913; **27**, 703, 1914.
2) Proc. Roy. Soc. London. **85**, 323, 1911.
3) Whiddingtons Beobachtungen beziehen sich nur auf Elemente mit niedrigem Atomgewicht, bei denen die weichere L-Strahlung nicht auftritt.

1) Vergl. Pohl, Die Physik der Röntgenstrahlen, Seite 77, 97, 121.
2) Ann. d. Phys. **42**, 241, 1913.

(Eingegangen 10. August 1914.)

Das Röntgenspektrum des Platins.

Von H. Seemann.

(Mit Tafel XII.)

Auf Tafel XII ist derjenige Teil des Röntgenspektrum des Platins und seiner Verunreinigungen wiedergegeben, der aus einer Müllerschen „Penetransröhre" durch ein Lithiumglasfenster austritt und den Hauptanteil an der Beeinflussung des Bromsilbers und der bisher bekannten Fluoreszenzsalze hat. Die Anordnung war in einfachster Weise so getroffen, daß unmittelbar vor dem Lithiumglasfenster der 0,1 bis 0,03 mm weite Spalt, 6 cm vor diesem auf einem Spektrometertisch ein Steinsalzkristall mit sehr schöner Spaltfläche in der Drehachse und 10 cm vom Kristall an einem mit dem Tisch fest verbundenen Arm die photographische Platte saß. Die Aufnahmeweise ist dadurch besonders gekennzeichnet, daß das Spektrum zusammengesetzt wurde aus Einzelaufnahmen auf einzelnen Platten, bei denen Kristall und Platte festgestanden hatten und jede Aufnahme unter einem anderen Einfallswinkel gemacht wurde. Da der Kathodenstrahlbrennfleck einige Millimeter breit ist, so fällt aus dem Spalt ein divergentes Bündel von etwa $1^1/_2{}^0$ aus, das einen ebensogroßen Bereich des Gitterspektrums entwirft. Das drehbare System wurde daher zu jeder Aufnahme um ungefähr $1^1/_2{}^0$ weitergedreht. Hierdurch überlagert sich zwar die unregelmäßige Helligkeit des (auch mit dem Vakuum etwas wandernden) Brennfleckes der Intensitätsverteilung des entworfenen Spektralgebietes, so daß nur rohe Helligkeitsvergleiche der einzelnen Linien möglich sind, bedingt aber andererseits die verhältnismäßig große Schärfe der Auf-

nahmen, die bei einer besonderen Aufnahme der hellsten Linie bei $13^3/_4{}^0$ durch Spaltverfeinerung auf ca. 0,03 mm und $2^1/_2$-fach größeren Abstand bis auf ca. 10 Bogensekunden gebracht werden konnte. Ferner decken sich auch die äußeren Linien jeder Aufnahme nicht genau mit denen der benachbarten, weil der Abstand Kristall—Spalt und Kristall—Platte nicht gleich war und die Schicht auch nicht zylindrisch um die Drehachse des Kristalls als Achse gekrümmt war (vgl. Bragg[1])).

Auf jeder Platte wurde die 0^0-Stellung des Kristalls durch Schattenrand in dieser Stellung markiert.

Der Grund für die Unschärfe der Drehaufnahmen, wie sie Herweg[2]), de Broglie[3]) und Moseley[4]) gemacht haben, liegt z. T. in der zu großen Spaltweite, z. T. aber wohl auch in den Unregelmäßigkeiten der Struktur, die auch der schönste Kristall noch aufweist. An einigen Stellen des Spektrums ist deutlich sichtbar, daß oben mehr Linien aufgelöst sind als weiter unten, die Gitterflächen unten also vielleicht krumm waren. Bei einer Drehaufnahme mit divergentem Strahlenbündel, dessen einzelne Strahlenrichtungen dabei nacheinander von der ganzen bestrahlten Fläche reflektiert werden, überlagern sich dann sämtliche Fehler. Es bliebe nichts anderes übrig als sehr dünne Bündel zu benutzen, die dann Belichtungszeiten von Tagen erforderten. Die Versuche, den Kristall selbst als eine der Spaltbacken zu benutzen, ergaben aus noch nicht aufgeklärten Gründen keine klaren Bilder.

Es wurden etwa 20 Kristalle mit erlesenen Spaltflächen, darunter Zinkblende, Hämatit, Eisenpyrit, Kalkspat, Flußspat, Schwefel, Glimmer und Gips mittels Leuchtschirms untersucht. Keiner ergab auch nur annähernd so scharfe und helle Linien wie eine Spaltfläche eines großen gut gewachsenen Steinsalzstückes, selbst wenn deren Oberfläche z. B. mit einer Feile bearbeitet war. Da sich das Steinsalz sehr leicht spalten läßt, und selbst sehr große Stücke recht billig sind[5]), so dürfte es zur Röntgenspektralanalyse besonders geeignet sein.

Wie wichtig es ist, sich mit dem Fluoreszenzschirm orientieren zu können, mag daraus erhellen, daß man in Bruchteilen einer Minute ein ganzes Spektrum überblicken kann, freilich ohne die feinen Linien aufzulösen, während man zur photographischen Festlegung bei gleicher Betriebsstromstärke (ca. 10 M.-A.) Stunden gebraucht. Obwohl im vorliegenden Falle von vornherein mit dem Leuchtschirm gearbeitet wurde, sind zur Erreichung des vorliegenden Resultates drei Spezialröntgenröhren mit je drei, zwei und einem Lithiumglasfenster und einer Trichterspaltblende auf der Antikathode verbraucht worden, ganz abgesehen von mehreren, bei der (sehr schwierigen) Fabrikation und auf dem Transport zersprungenen. Allerdings ist den Röhren immer das äußerste an Belastung zugemutet worden — bei der Röhre mit Spalttrichter bis zu 40 M.-A. — und die Bleiblenden sind näher an die Kathode herangebracht worden als es vorsichtig gewesen wäre.

Es ist mir ein lebhaftes Bedürfnis, den Firmen C. H. F. Müller in Hamburg und Reiniger, Gebbert & Schall in Erlangen meinen wärmsten Dank auszusprechen nicht nur für die sehr beträchtlichen materiellen Opfer, die sie dem rein wissenschaftlichen Zweck der Untersuchung gebracht haben, sondern auch für das Interesse, mit dem sie den Gang der Arbeit verfolgt und in entgegenkommendster Weise auf alle Wünsche eingegangen sind. Ohne das Apex-Instrumentarium der letztgenannten Firma, das den modernsten und für harte Röhren leistungsfähigsten Typ darstellt, wären die hohen Betriebsstromstärken auch bei großer Härte der Röhren gar nicht zu erreichen gewesen. Besonders der neue Quecksilberturbinenunterbrecher mit Leuchtgasfüllung (statt Alkohol) bewährte sich glänzend. Er hat trotz täglich oft stundenlangen Betriebes noch nicht gereinigt zu werden brauchen und soll dessen auch erst nach mehreren hundert Gebrauchsstunden bedürfen.

Beschreibung der Aufnahmen.

Das aus 7 Einzelaufnahmen auf einzelnen Platten nicht ganz lückenlos zusammengesetzte Spektrum reicht von etwa 5^0 bis 17^0 und entspricht der Härteskala, die aus einem Lithiumglasfenster bei einer Röhrenhärte von ca. 3—10 cm Parallelfunken und Stromstärken von 15—8 M.-A. des genannten Instrumentariums austritt, wie durch Absorptionsmessungen mittels Leuchtschirms roh festgestellt wurde. Über 17^0 hinaus nimmt die Helligkeit bis zu den letzten von mir noch photographisch beobachteten Linien bei ca. $22^1/_2{}^0$ und 23^0 allmählich ab. Die äußerste von de Broglie (l. c.) photographierte Linie liegt bei etwa $37^1/_2{}^0$, soweit man das aus seinem Photogramm entnehmen kann. Unter etwa 5^0 fällt die Helligkeit sehr schnell auf einen geringen Wert. In diesem kurzwelligen

1) Bragg, Proc. Roy. Soc. **88**, 433, 1913.
2) Herweg, Ber. d. D. Phys. Ges. **15**, 555, 1913 und **16**, 73, 1914.
3) De Broglie, Comptes rend. **156**, 177, 1914.
4) Moseley, Phil. Mag. **26**, 1024, 1913 und **27**, 703, 1914.
5) Sie wurden bezogen von der Firma Dr. F. Krantz in Bonn.

Gebiete wurde noch eine Aufnahme gemacht, die zu schwach zur Reproduktion war, aber deutlich noch Linienstruktur aufwies. Sie ist im Photogramm durch gestrichelte Linien gekennzeichnet. Auf dem Leuchtschirm ist der Raum unterhalb etwa $2^1/_2{}^0$ völlig dunkel, wofern man nur dafür sorgt, daß kein falsches Licht direkt von der Antikathode oder diffuse Sekundärstrahlen der Plattenumgebung und von den Blendenkanten auf die Platte gelangen und wenn man den Kristall in der 0^0-Stellung nur solange stehen läßt, als es eben nötig ist, um diese Stellung auf der Platte zu fixieren.

Es ist zu beachten, daß von der Antikathode außerhalb des Brennfleckes noch eine beträchtliche Menge weicher Strahlen ausgeht, die offenbar von Kathodenstrahlen herrühren, die aus dem Gase in der Nähe der Kathode stammen und daher langsamer sind. Man kann mittels dieser Strahlen die Antikathode hell und scharf durch ein Lithiumglasfenster mittels Lochkamera abbilden, wie schon Uspenski[1]) sogar mittels einer Röhre aus gewöhnlichem Glase gezeigt hat. Dieses Nebenlicht ist so stark, daß es in der Loebeschen[2]) Röhre mit Graphitfenster sehr wohl die stärkere Schwärzung der Filmenden auf beiden Seiten wenigstens zum Teil hervorgerufen haben könnte[3]).

Macht man den Spalt über etwa 1 mm breit, so erhellt sich auch der genannte dunkle Raum gleichzeitig mit dem ganzen Hintergrunde des Linienspektrums strukturlos und das Spektrum bekommt ungefähr das Aussehen der Aufnahmen von de Broglie (l. c.) und Rohmann[4]). Die Helligkeit nimmt jedoch auch dann keineswegs nach kürzeren Wellen immer mehr zu, wie sie es nach dem de Broglieschen Photogramm Nr. 2 zu tun scheint. Dort reicht das direkt auf die Platte gelangende Strahlenbündel des Brennfleckes bereits bis $2^1/_2{}^0$. Im vorliegenden Falle gelangte nur ein schmaler Rand des Bündels noch streifend über den Kristall direkt auf die Platte, der sich in derselben Breite projizierte wie die hellen Linien (vgl. Tafel). Die Belichtungszeit für dieses direkte Licht betrug ca. 12 Sekunden, während die Linienaufnahmen je 20 Minuten erforderten.

Wie sehr nicht nur die Schärfe, sondern auch die Kontraste durch weitere Verfeinerung des Spaltes wachsen, ersieht man aus der Teilaufnahme der beiden bei $11^1/_2$ und $11^3/_4{}^0$ liegenden Linien, die mit etwa 0,05 mm weitem Spalt aufgenommen wurden und bei der Reproduktion des Originalpositivs auf die anderen aufgeklebt waren. Ihre Lage ist durch zwei gestrichelte Linien zu beiden Seiten gekennzeichnet. Ihr unterer Teil war durch ein Aluminiumblech von 0,3 mm abgedeckt. Da alle Linien hierdurch um annähernd denselben Betrag geschwächt sind, so dürften sie alle von derselben Ordnung sein. Daß auf dieser Aufnahme eine α-Linie mehr erscheint als auf der Gesamtaufnahme, liegt daran, daß das Strahlenbündel bei der Hauptaufnahme unter etwas kleineren Winkeln einfiel als bei der erstgenannten, die durch die Unregelmäßigkeiten des Brennfleckes gegebene Helligkeitsverteilung also verschoben ist. Auf der Originalplatte ist sie auch auf der Hauptaufnahme schwach sichtbar. Es kommt noch hinzu, daß die Belichtungs- und Entwicklungsverhältnisse, ferner auch die zeitliche Veränderung der Röhrenhärte andere waren. Immerhin zeigt die Aufnahme, daß die Zuordnung der Linien nicht einfach ist und daß das vorliegende Spektrum nur qualitativen Wert hat.

Zur Ausführung der Tafel XII ist folgendes zu bemerken: die Originalnegative wurden zunächst auf „Lenta-Kontrast"-Papier direkt 2,7-fach vergrößert, dann staffelförmig derart aufeinandergeklebt, daß die 0^0-Linien sich deckten, und dieses Papierbild in 1,5-facher Vergrößerung für den Druck reproduziert, so daß die Gesamtvergrößerung etwa vierfach ist. Beim Übereinanderkleben war es nicht zu vermeiden, daß das Papier etwas gedehnt wurde, so daß die Linien nicht überall geradlinig erscheinen. Ferner sind die Schnittkanten der Blätter als feine Linien mitreproduziert worden, besonders bei $3{,}3^0$, $6{,}9^0$, $12{,}3^0$, $14{,}2^0$. Auf dem vergrößerten Papierpositiv wurden die Platten und Papierfehler ausgefleckt sowie zwischen 5^0 und 9^0 oben die dunklen Zwischenräume zwischen den feinsten Linien etwas nachgezogen, da zu befürchten war, daß sie sonst verloren gingen. Auf der extra aufgeklebten Aufnahme bei 12^0 mit feinerem Spalt ist jedoch nicht das geringste ausgebessert worden.

Die Intensitätsverteilung des Platinspektrums einer Röhre aus gewöhnlichem Glase ist von Bragg[1]) und Moseley u. Darwin[2]) bereits mittels Ionisationskammer von geringer Auflösung gemessen worden. Die Kurve für Steinsalz auf Fig. 2 von Moseley u. Darwin und Fig. 3 von Bragg geben den ungefähren Verlauf der Helligkeit des feinen Linienhintergrundes richtig wieder. Da das *Na*-Glas ihrer Röhren jedoch

1) Uspenski, diese Ztschr. **15**, 717, 1914.
2) Loebe, Dissertation Greifswald 1914. Ann. d. Phys. 1914 Juli.
3) Die Nachprüfung ist im Gange.
4) Rohmann, diese Ztschr. **15**, 715, 1914.

1) Bragg, Proc. Roy. Soc. **88**, 428, 1913.
2) Moseley und Darwin, Phil. Mag. **26**, 210, 1913.

den langwelligen Teil weit mehr absorbierte als das Lithiumglas, so fällt besonders die Moseley-Darwinsche Kurve nach längeren Wellen zu beträchtlich steiler ab als im vorliegenden Falle. Die Atomgewichte der Komponenten des Lithiumglases (Lindemannglas) sind: Lithium = 7, Bor = 11, Beryllium = 9, die des gewöhnlichen Glases: Calcium = 40, Kalium = 39, Natrium = 23, Silicium = 28. Sauerstoff ist beiden gemeinsam.

Der Anstieg der Moseley-Darwinschen Kurve entspricht recht gut der scharfen Schwärzungsgrenze bei der vorliegenden Aufnahme.

Die Verschiebung des Intensitätsmaximums mit der Kathodenstrahlgeschwindigkeit, das bei der vorliegenden Aufnahme mit sehr gemischten Geschwindigkeiten zwischen etwa 9° und 10° liegt, soll untersucht werden, sobald die Verhältnisse es erlauben. Nach den vorläufigen Beobachtungen schien sich der scharfe Intensitätsanstieg mit zunehmender Härte der Röhre nach kürzeren Wellenlängen zu verschieben.

Die Linien, die sich auf dem de Broglieschen Photogramm hervorheben, sind auch hier die hellsten, wenn sie auch in mehrere von abgestufter Helligkeit aufgelöst worden sind. Die hellste und schärfste ist die bei $13^3/_4{}^0$. Sie konnte auch bei 25 cm Abstand der Platte vom Kristall und 0,03 mm Spaltbreite nicht mehr aufgelöst werden. Sie hatte auf der Platte eine Breite von 30 Sekunden (die der Nebenlinie 10 Sekunden). Ihre Helligkeit wurde ganz roh zu etwa 1% der Helligkeit der bei streifender Inzidenz direkt auf die Platte gelangenden Strahlung bestimmt aus dem Verhältnis der Belichtungszeiten, die bei beiden die gleiche Schwärzung hervorriefen. Da die beiden Liniengruppen bei $11^1/_2{}^0$ und $11^3/_4{}^0$ fast ebenso hell sind und auch die Summe der Helligkeiten sämtlicher anderen Linien ganz erheblich ist, so kann man die vom Steinsalz reflektierte Energie auf mehrere Prozente der einfallenden Strahlung schätzen.

Nachdem also nunmehr die von Bragg, Moseley und Darwin und de Broglie gefundenen scheinbaren Banden in eine große Zahl feiner Linien aufgelöst worden sind, die sich leicht noch weiter aufteilen lassen werden, erhebt sich die Frage nach dem Verbleib der inhomogenen Impulsstrahlung. Nach den vorliegenden Aufnahmen scheint es mir kaum möglich, diese Strahlung unter der Fülle von Linien photographisch nachzuweisen. Den besten Einblick dürfte die breite Lücke neben der scharfen Linie bei $10^1/_2{}^0$ gewähren, die nur um etwa 20% mehr geschwärzt ist als die weitere Umgebung der Platte außerhalb der Linien. Diese geringe homogen erscheinende Schwärzung kann aber ebensogut als diffuses Licht von Verunreinigungen der Kristalloberfläche oder sehr schwachen noch unaufgelösten Linien gedeutet werden, besonders da auch die Schwärzung der Umgebung jeder Einzelaufnahme nach außen hin allmählich abnimmt und die Helligkeit zwischen den Linien mit zunehmender Schärfe der Linien (engerem Spalt) noch beträchtlich abnimmt. Wenn man also auch annimmt, daß die Impulsstrahlung über das ganze uns bekannte Spektralgebiet verteilt ist, so muß sie bei Platin jedenfalls sehr schwach sein im Verhältnis zur Eigenstrahlung der Atome.

Zusammenfassung.

1. Die von verschiedenen Autoren gemessenen breiten kontinuierlichen Banden im Platinröntgenspektrum sind in eine große Anzahl Linien aufgelöst worden, desgleichen einige bisher einfach erscheinende Linien in mehrere.

Würzburg, Physikal. Institut der Universität. 7. August 1914.

(Eingegangen 10. August 1914.)

Zur Frage der isotopen Elemente.

Von Georg v. Hevesy und Fritz Paneth.

1. Der Begriff der Isotopie.

Bekanntlich haben die analytisch chemischen Trennungsmethoden im Fall einiger Radioelemente völlig versagt: es ist niemand gelungen, Radium *D* von Blei, Mesothorium von Radium, Ionium von Thorium zu trennen, ja es war in diesen, sowie noch zahlreichen anderen Fällen nicht einmal möglich, eine noch so geringe Anreicherung zu erzielen. Je mehr vergebliche Versuche bekannt wurden, desto mehr Anhänger gewann die Ansicht, daß es sich hier um eine prinzipielle Untrennbarkeit handle, von ganz anderer Art, als sie z. B. bei den schwer trennbaren seltenen Erden vorliegt. F. Soddy[1]) war der erste, der dieser Ansicht scharfen Ausdruck gab durch die Bezeichnung solcher Elemente als „chemisch und physikalisch praktisch identisch“ und der auch systematisch nach neuen Fällen solcher Untrennbarkeit unter den Radioelementen suchen ließ[2]).

Besonders auffallend bei den untrennbaren Elementen war die Tatsache, daß sie öfters wesentlich verschiedene Atomgewichte haben, was, seitdem die Identität der α-Teilchen mit

1) J. Chem. Soc. **99**, 72, 1911.
2) A. Fleck, Chem. Soc. **103**, 381, 1913.

Heliumatomen bekannt war, sich in vielen Fällen mit Sicherheit berechnen ließ; z. B. muß das allgemein als Blei angesehene Endprodukt der Uranreihe, das „Radium *G*", ein anderes Atomgewicht haben als das gewöhnliche Blei[1]). Eine Bestätigung der Richtigkeit dieser Schlüsse haben die neuerdings ausgeführten Atomgewichtsbestimmungen erbracht[2]), die bewiesen, daß tatsächlich das Blei aus Pechblende ein merkbar tieferes Atomgewicht hat, als das gewöhnliche Blei und das Blei aus Thoriummineralien.

Der Frage der „Identität" verschiedener Elemente wurde eine erhöhte Aufmerksamkeit zugewendet, als es gelang, auf dieser Grundlage die Radioelemente in das periodische System einzuordnen[3]). K. Fajans[4]) hat im Zusammenhange damit darauf hingewiesen, daß diese Anschauung im ganzen periodischen System durchführbar ist und daß möglicherweise auch die gewöhnlichen Elemente Gemische sind. Eine solche Gruppe von Elementen, die denselben Platz im periodischen System einnehmen, hat Fajans mit dem Namen „Plejade" bezeichnet, die einzelnen Glieder wurden von Soddy „isotope" Elemente genannt. Das Fehlen eines Ioniumspektrums in Ionium-Thoriumpräparaten[5]) war kaum anders zu erklären, als durch die Annahme, daß isotope Elemente nicht nur in ihren chemischen Eigenschaften, sondern auch in ihrem Spektrum keine Verschiedenheiten zeigen.

Die Lehre von den isotopen Elementen fand bei Chemikern und Physikern nur schwer Eingang; bei den ersteren wohl hauptsächlich deswegen, weil sie seit Aufstellung des periodischen Systems gewohnt waren, das Atomgewicht als Fundamentaleigenschaft der Elemente anzusehen, bei den letzteren aus dem Grunde, weil kein Fall bekannt war, in dem zwei verschiedene Elemente dasselbe Spektrum zeigten und eine solche Annahme auch mit den herrschenden Vorstellungen von der Entstehung der Spektrallinien schwer vereinbar schien[6]). Diese Bedenken wurden beseitigt und gleichzeitig unsere ganze Vorstellung vom Wesen isotoper Elemente wesentlich vertieft durch die von E. Rutherford[1]) und N. Bohr[2]) entwickelten Anschauungen über die Konstitution der Atome und durch die Versuche von H. Moseley[3]) über die Röntgenspektra der Elemente. Nach dem Rutherfordschen Atommodell ist die Masse des Atoms auf einem verschwindend kleinen Raum im Mittelpunkt des letzteren vereinigt, positiv geladen, und die Anzahl dieser positiven Ladungen und nicht das Atomgewicht ist in erster Linie für die Eigenschaften des betreffenden Elements bestimmend. Denn mit der Größe der Ladung des positiven Kerns ist auch die Anzahl der Elektronen gegeben, die den Raum zwischen Kern und Oberfläche des Atoms einnehmen und von ihrer Zahl und Anordnung hängen alle chemischen und physikalischen Eigenschaften des Elements ab; ausgenommen sind nur Gravitation und Radioaktivität. Es sind verschiedene Anhaltspunkte dafür vorhanden, daß der Kern aus Wasserstoff- und Heliumatomen besteht, doch sind unsere Kenntnisse über seinen Aufbau und seine Stabilitätsbedingungen noch sehr mangelhaft. Eine Instabilität des Kerns hat die radioaktiven Erscheinungen zur Folge und es ist mit der Rutherford-Bohrschen Theorie sehr gut vereinbar, daß die Kerne zweier Atome gleiche Ladungszahl und gleiche physikalische und chemische Eigenschaften, aber verschiedene Masse und Stabilität haben (z. B. Radium *D* und Blei).

Eine Ermittlung der Ladungszahl der Kerne wird angenähert ermöglicht durch die Versuche über Streuung der α-Teilchen von H. Geiger und E. Marsden[4]) und genauer durch die vor kurzem ausgeführte Untersuchung von H. Moseley über Röntgenstrahlenspektren. Die Kenntnis der Wellenlängen der charakteristischen Röntgenstrahlung eines Elementes erlaubt unter gewissen Voraussetzungen die Berechnung der Kernladung und dabei ergab sich, daß diese Ladung stets um 1 steigt, wenn man von einem Platz des periodischen Systems zum nächsthöheren übergeht[5]). Im allgemeinen bedeutet dies einen Aufstieg zum Element mit dem nächsthöheren Atomgewicht, aber auch bei den wenigen Ausnahmen, wo die chemischen Eigenschaften der Elemente dazu zwangen, das Element mit dem niedrigeren Atomgewicht später einzuordnen (z. B. Kobalt und Nickel), erleidet die erwähnte Regel keine Ausnahme und beweist somit, daß es nicht das Atomgewicht, sondern die Ladungszahl ist, welche

1) Siehe z. B. G. v. Hevesy, diese Zeitschr. **14**, 61, 1913; F. Soddy, J. Chem. Soc. **105**, 1402, 1914.
2) M. Lembert, siehe K. Fajans, Z. f. Elektrochem. 1. Juni 1914, auf dessen Veranlassung diese Untersuchung ausgeführt wurde; O. Hönigschmid, ebenda; M. Curie, C. R. Juni 1914.
3) A. S. Russell, Chem. News **107**, 49, 1913; K. Fajans, diese Zeitschr. **14**, 136, 1913; F. Soddy, Chem. News **107**, 97, 1913.
4) Chem. Ber. **46**, 422, 1913.
5) F. Exner u. E. Haschek, Sitzber. kais. Akad. Wiss. Wien **121**, 175, 1912; A. S. Russell und R. Rossi, Proc. Roy. Soc. **87**, 478, 1912.
6) A. Schuster, Nature **91**, 30, 1913.

1) Phil. Mag. **21**, 669, 1911.
2) Ebenda **26**, 1, 1913.
3) Phil. Mag. **26**, 1024, 1913.
4) Wien. Ber. **121**, 2362, 1912.
5) Phil. Mag. **26**, 1024, 1913 und **27**, 705, 1914. Vgl. auch A. van den Broek, diese Zeitschr. **14**, 32, 1913.

den Platz eines Elements im periodischen System bestimmt. Dementsprechend lassen sich die einzelnen Plätze durch Angabe der Kernladung numerieren; Aluminium z. B. erhält so die „Atomnummer" 13, Gold die Atomnummer 79 usw, dazwischen sind alle verfügbaren Nummern bereits durch bekannte Elemente vertreten bis auf drei.

Daß es Elemente mit verschiedenem Atomgewicht und gleicher Kernladung gibt, haben E. Rutherford und C. Andrade[1]) direkt durch Bestimmung des Röntgenspektrums von Radium *B* bewiesen, welches sich als gleich ergab mit dem bei Blei zu erwartenden.

Isotope Elemente unterscheiden sich nach dieser Anschauung nur durch Struktur und Masse des Kerns. Die Struktur geht in die übliche Physik und Chemie nicht ein, sie ist nur für die Radioaktivität von Bedeutung; die radioaktiven Eigenschaften aber waren es, die überhaupt die Unterscheidung isotoper Elemente ermöglichten, und mit wenigen Ausnahmen (Metaneon, die verschiedenen Bleiarten) sind wir ja auch heute nur in jenen Fällen vom Vorhandensein solcher isotoper Elemente unterrichtet, in denen wenigstens eines radioaktiv ist. Eine Trennung unter Benutzung der radioaktiven Unterschiede scheint nicht denkbar; anders verhält es sich mit der zweiten Fundamentaleigenschaft des Kerns, der Gravitation, welche, wenigstens theoretisch, sowohl Unterscheidung wie Trennung ermöglicht.

Es ist für diese Überlegungen praktisch, zwischen Gravitationseigenschaften und Elektroneneigenschaften zu unterscheiden; bei allen Anwendungen der Wage (in erster Linie Atomgewichtsbestimmungen, ferner Löslichkeitsbestimmungen[2]) usw.) kommen Verschiedenheiten des Gewichts der Atome unmittelbar zur Geltung und auch die Diffusion im Dampfzustand hängt merklich von der Masse ab und erlaubt sogar eine Trennung; so ist es Ashton[3]) gelungen, Metaneon und Neon zu fraktionieren. Auch das Zentrifugieren ist ein Vorgang, bei dem die Masse zur Geltung kommt und wird in manchen Fällen zur Trennung dienen können. Dagegen betrachtet die erwähnte Theorie die chemischen Eigenschaften als weitgehend von der Masse unabhängig und ebenso auch das Spektrum und den Radius des Atoms.

Die Unterscheidung zwischen Gravitations- und Elektroneneigenschaften ist natürlich nur in Grenzfällen scharf durchführbar; so ist die Geschwindigkeit der Diffusion in Flüssigkeiten, die in erster Linie vom Radius bedingt ist, von der Masse nicht ganz unabhängig[1]) und nach Bohr soll dasselbe auch von der Rydbergschen Konstante der Spektralserien gelten[2]); ein Atomgewichtsunterschied von 1 Proz. beeinflußt die letzterwähnte Größe um etwa $^1/_{5000}$ Proz. Auch die Eigenschwingungen der Moleküle im Raumgitter und sonach die spezifischen Wärmen sind möglicherweise bei Isotopen schon merklich verschieden[3]).

2. Können isotope Elemente einander chemisch vertreten?

Aus dem Gesagten geht hervor, daß isotope Elemente gewiß nicht wirklich identisch sind; es fragt sich nun, ob man sie dennoch als chemisch identisch bezeichnen kann, d. h. ob sie einander in ihrer chemischen Massenwirkung völlig vertreten können. Bekanntlich kommt es bei allen chemischen Reaktionen auf die Konzentration der beteiligten Stoffe an (Massenwirkungsgesetz von Guldberg und Waage); wenn Isotope chemisch identisch sind, muß als Konzentration die Summe der vorhandenen isotopen Elemente eingesetzt werden. Z. B. wäre das Löslichkeitsprodukt des bariumfreien Radium-Mesothoriumchlorids in der Form zu schreiben

$$[Ra^{**} + \text{Mesothor}^{**}]\,[\bar{Cl}]^2 = K\,.$$

Die Tatsache der chemischen Untrennbarkeit isotoper Elemente spricht für diese Anschauung, ist aber nicht beweisend. Die Radioelemente lassen sich bekanntlich[4]) unter Umständen trotz außerordentlich großer Verdünnung mit Niederschlägen ausfällen, wenn das Löslichkeitsprodukt des betreffenden Radioelementes von der Erreichung noch sehr weit entfernt ist; dies wurde darauf zurückgeführt, daß die Adsorbierung einer Verbindung mit ihrer Schwerlöslichkeit parallel läuft[5]), daß also z. B. Radium *D* (isotop mit Blei) vom Bariumsulfat deshalb adsorbiert werden muß, weil das Sulfat des Bleies wie das des Bariums schwer löslich ist; es wäre eine denkbare Annahme, daß die Ausfällung des Radium *D* mit den verschiedenen Bleiverbindungen gleichfalls eine Adsorption vorstellt auf Grund eines vollkommenen Parallelismus in der Löslichkeit aller Salze. Auch ein vollkommener Isomorphismus aller Verbindungen und Entstehung fester Lösungen könnte zur Erklärung herangezogen werden[6]). Bei beiden Erklärungsmöglichkeiten wä-

1) Phil. Mag., Mai 1914.
2) Fajans, Die Naturwissenschaften **2**, 544, 1914.
3) British Ass. Rep. Birmingham 1913.

1) Hevesy, diese Zeitschr. **14**, 1209, 1913.
2) Phil. Mag. **27**, 512, 1914.
3) Fajans, Die Naturwiss., l. c.
4) K. Fajans u. P. Beer, Ber. d. D. Chem. Ges. **46**, 3486, 1913.
5) K. Horovitz u. F. Paneth, Mitt. a. d. Institut f. Radiumforschung LXIII.
6) Vgl. Fajans u. Beer, l. c.

ren Radium *D* und Blei chemisch außerordentlich ähnlich, die Frage aber, ob sie im obigen Sinn vertretbar sind, bliebe noch offen.

Nun gibt es einen besonders anschaulichen Weg, die völlige Vertretbarkeit zu prüfen[1]). Bei elektrochemischen Vorgängen ist ein Potentialsprung definiert durch die Ionenkonzentration des betreffenden Metalles; wenn nun zwei Elemente (*A* und *B*) vertretbar sind, so muß der Zusatz der Ionen des Elementes *B* zu denen von *A* dieselbe Wirkung auf den Potentialsprung ausüben, als ob das Element *A* auf die Ionenkonzentration $A + B$ erhöht worden wäre. Z. B. muß der Potentialsprung *Ra D*-Metall | *Ra D*-Nitratlösung durch Bleinitratzusatz im Sinn der Nernstschen Theorie der galvanischen Stromerzeugung ebenso geändert werden, wie wenn wir die *Ra D*-Ionenkonzentration gesteigert hätten und vice versa.

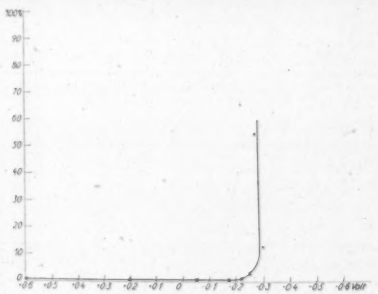
Statt des Elektrodenpotentials eines Metalles läßt sich die nach Le Blanc gleich große Spannung betrachten, bei welcher sich das betreffende Element elektrolytisch abscheiden läßt, die sogenannte Zersetzungsspannung. Es war dies der erste Weg, den wir zur Lösung obiger Frage einschlugen, nämlich die Feststellung, ob die Zersetzungsspannung eines Elements sich bei Zusatz des isotopen Elements verschiebt. Die Empfindlichkeit radioaktiver Methoden gestattet, auch die unwägbaren Mengen, die sich stets unterhalb der Zersetzungsspannung abscheiden, quantitativ zu bestimmen, und dies bot uns eine zweite Methode, die Frage zu prüfen; wir untersuchten die Änderung dieser Mengen bei Zusatz isotoper Elemente. Die dritte Methode beruhte direkt auf der Messung des Potentialsprungs, den eine *Ra D*-Superoxydelektrode zeigte. Über die Methode der Abscheidung des *Ra D*-Superoxyds, dessen Darstellung aus Emanation uns in sichtbaren Mengen gelungen ist, wird weiter unten Näheres angegeben.

1) Adsorptionsversuche, zum mindesten solche an Kohle, eignen sich zur Entscheidung dieser Frage nicht, denn wie H. Freundlich, W. Neumann und H. Kämpfer (diese Zeitschr. **15**. 537, 1914) vor kurzem gezeigt haben, üben die verschiedenartigsten Stoffe auf diese Adsorption einen sehr ähnlichen Einfluß aus. Doch lassen sich den erwähnten Versuchen auch keine Argumente gegen die Vertretbarkeit entnehmen, da es doch sehr gut möglich ist, daß in manchen Fällen der Isotopismus zweier Elemente die Adsorption des einen verhindert, auch wenn in anderen Fällen ein völlig verschiedener Grund dieselbe Wirkung hat; auch die beobachtete Verdrängung des *UX* durch Thorium ist vom Standpunkte der kinetischen Theorie vollkommen verständlich, einen Gegenbeweis würde sie nur dann bilden, wenn gezeigt werden könnte, daß das Konzentrationsverhältnis *UX* zu *Th* nachher in der Lösung größer ist als an der Kohlenoberfläche.

3. Untersuchungen über die Vertretbarkeit der Isotopen.

a) Die Zersetzungsspannung von Radioelementen. Bei der Bestimmung der Kurve der Zersetzungsspannung ermittelt man in der Regel die Stromstärke, die die Zelle passiert, als Funktion des Elektrodenpotentials; bei der Aufnahme dieser Kurven wird stets vorausgesetzt, daß im wesentlichen der Strom durch das Ion geleitet wird, dessen Zersetzungsspannung man bestimmen will, und daß nur dann dauernd Strom hindurchgehen kann, wenn der erreichte Potentialsprung an der Kathode ebenso groß ist wie der, den das betreffende Metall beim Eintauchen in die Lösung zeigen würde. Diese Methode, Zersetzungsspannungen zu bestimmen, ist in der Radioelektrochemie nicht anwendbar, da die Konzentration der Radioionen nicht groß genug ist, daß der Strom ausschließlich durch sie geleitet werden könnte. Wir untersuchten daher stets die unter genau gleich gehaltenen Bedingungen während 24 Stunden abgeschiedenen Mengen der Radioelemente als Funktionen des Kathodenpotentials; beim Wert der Zersetzungsspannung tritt bei der ersten Methode ein plötzliches Steigen der Stromstärke, bei der zweiten ein plötzliches Steigen der ausgeschiedenen Mengen auf; ein weiterer Unterschied zwischen den zwei Arten von Zersetzungsspannungskurven besteht darin, daß man bei denen zweiter Art die Abscheidung auch bei höheren Potentialen als der Zersetzungsspannung untersuchen kann, während bei denen erster Art das Kathodenpotential auch bei Verstärkung des Stromes nicht weiter steigt.

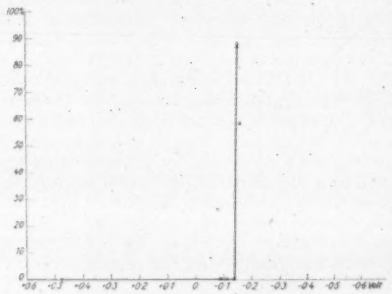
Wir haben in Fig. 1 eine Zersetzungsspannungskurve zweiter Art für Radium *E* aufgenommen; die Lösung war an *Ra E* (isotop mit Wismut) ungefähr 10^{-9} normal.



Kathodische Abscheidung von Radium *E*. Konzentration der Lösung an *RaE* 10^{-9} normal.

Fig. 1.

Man sieht aus der Kurve, daß sich bei jedem Potential etwas *Ra E* abscheidet, das dank der Empfindlichkeit der Meßmethode quantitativ bestimmbar ist, daß aber bei —0,24 Volt (gegen die Quecksilber-Kalomelelektrode gemessen) eine sprunghafte Zunahme der abgeschiedenen Menge eintritt. Setzen wir nun zur Lösung Wismutnitrat bis zur Erreichung der Normalität $(Bi + RaE)\,10^{-4}$

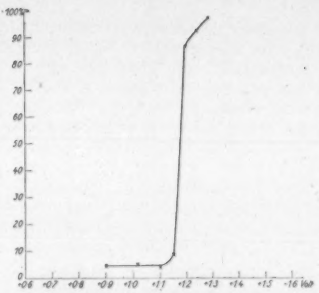


Kathodische Abscheidung von Radium *E*. Konzentration der Lösung an Wismut-Isotopen $(Bi + RaE)$ 10^{-4} normal.

Fig. 2.

zu, so liegt der charakteristische Sprung bei —0,14, also um 100 Millivolt tiefer (s. Fig. 2). Nach der Nernstschen Theorie ist zu erwarten, daß beim dreiwertigen *Bi* eine Änderung der Konzentration um eine Zehnerpotenz ein Sinken des Zersetzungspotentials um 18 Millivolt zur Folge habe; in unserem Fall sind daher 90 Millivolt zu erwarten. Der Knick in der Kurve des reinen *Ra E* ist zwar deutlich, aber immerhin nicht so scharf wie bei *Ra E* + *Bi*, eine Erscheinung, die jedenfalls damit zusammenhängt, daß im ersteren Fall, auch wenn die ganze vorhandene Menge *Ra E* abgeschieden würde, die Elektrode noch nicht mit einer Schicht von *Ra E* überzogen sein könnte.

Die Unschärfe wird bei noch verdünnteren Lösungen, z. B. im Fall unserer *Th B*-Versuche, noch größer. Die Lösung war an *Th B* rund 10^{-12} n. Der Sprung für die Superoxydabscheidung, die sich leichter verfolgen läßt als die des metallischen *Th B* liegt bei +1,13 Volt (siehe Fig. 3). Da die Zersetzungsspannung in $^1/_{1000}$ n. Bleinitratlösung, die mit PbO_2 gesättigt ist, bei 0,87 liegt, so beträgt die Verschiebung 0,26 Volt. Nach dem Unterschied der Konzentration von neun Zehnerpotenzen wäre theoretisch eine Differenz von $9 \times 28 = 252$ Millivolt zu erwarten, also ein sehr gut übereinstimmender



Anodische Abscheidung von Thorium *B*-Superoxyd. Konzentration der Lösung an *Th B* 10^{-12} normal.

Fig. 3.

Wert[1]). Auf einzelne Schwierigkeiten, die sich bei diesen Bestimmungen ergeben haben, wird bei der Besprechung der experimentellen Details eingegangen werden.

b) Die Abscheidung unterhalb der Zersetzungsspannung. Wie vor längerer Zeit[2]) gezeigt wurde, scheidet sich auch unterhalb der Zersetzungsspannung eine geringe Menge jedes Elementes aus, die mit Hilfe der empfindlichen Methoden, die uns hier zur Verfügung stehen, gemessen werden kann. So z. B. scheiden sich von *Ra E* bei ungefähr —0,17 Volt in 24 Stunden an einer quadratzentimetergroßen Elektrode bei guter Rührung 4 pro Mille aus; diese Abscheidung wird nicht beeinflußt durch das Vorhandensein fremder Ionen in der Lösung, ausgenommen die des *Bi*. Machen wir die Lösung $^1/_{100}$ n. an *Bi*-Ionen, so verschwindet die Abscheidung des *Ra E*. Bei höherer Konzentration muß naturgemäß die prozentische Abscheidung viel geringer sein; 4 pro Mille einer $^1/_{100}$ n. *Bi*-Nitratlösung würden ja schon einige Milligramm betragen, also eine sichtbare Deckschicht bilden, die unter der Zersetzungsspannung nicht entstehen kann. Dieser spezifische Einfluß der *Bi*-Ionen auf die *Ra E*-Ionen läßt sich nicht anders, als durch eine Vertretbarkeit dieser Isotopen deuten.

Analoges fanden wir beim *Th B*, unabhängig davon, ob wir es als Metall oder als Superoxyd

1) Nimmt man als Verschiebung pro Zehnerpotenz den von Cumming und Abegg (Zeitschr. f. Elektrochem. 13, 19, 1907) experimentell bestimmten Mittelwert von 20 Millivolt an, so ist die Übereinstimmung weniger gut, doch mit Rücksicht auf die großen Fehlerquellen dieser Versuche noch immer leidlich; ein ähnlicher Mittelwert ergibt sich auch aus unseren weiter unten angegebenen Messungen.

2) Hevesy, Phil. Mag. **23**, 628, 1912.

ren Radium D und Blei chemisch außerordentlich ähnlich, die Frage aber, ob sie im obigen Sinn vertretbar sind, bliebe noch offen.

Nun gibt es einen besonders anschaulichen Weg, die völlige Vertretbarkeit zu prüfen[1]). Bei elektrochemischen Vorgängen ist ein Potentialsprung definiert durch die Ionenkonzentration des betreffenden Metalles; wenn nun zwei Elemente (A und B) vertretbar sind, so muß der Zusatz der Ionen des Elementes B zu denen von A dieselbe Wirkung auf den Potentialsprung ausüben, als ob das Element A auf die Ionenkonzentration $A + B$ erhöht worden wäre. Z. B. muß der Potentialsprung $Ra\,D$-Metall | $Ra\,D$-Nitratlösung durch Bleinitratzusatz im Sinn der Nernstschen Theorie der galvanischen Stromerzeugung ebenso geändert werden, wie wenn wir die $Ra\,D$-Ionenkonzentration gesteigert hätten und vice versa.

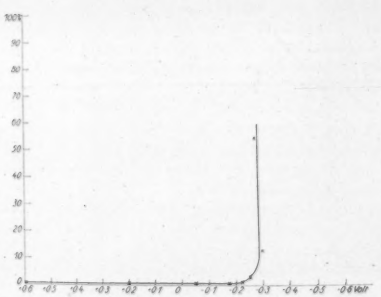
Statt des Elektrodenpotentials eines Metalles läßt sich die nach Le Blanc gleich große Spannung betrachten, bei welcher sich das betreffende Element elektrolytisch abscheiden läßt, die sogenannte Zersetzungsspannung. Es war dies der erste Weg, den wir zur Lösung obiger Frage einschlugen, nämlich die Feststellung, ob die Zersetzungsspannung eines Elements sich bei Zusatz des isotopen Elements verschiebt. Die Empfindlichkeit radioaktiver Methoden gestattet, auch die unwägbaren Mengen, die sich stets unterhalb der Zersetzungsspannung abscheiden, quantitativ zu bestimmen, und dies bot uns eine zweite Methode, die Frage zu prüfen; wir untersuchten die Änderung dieser Mengen bei Zusatz isotoper Elemente. Die dritte Methode beruhte direkt auf der Messung des Potentialsprungs, den eine $Ra\,D$-Superoxydelektrode zeigte. Über die Methode der Abscheidung des $Ra\,D$-Superoxyds, dessen Darstellung aus Emanation uns in sichtbaren Mengen gelungen ist, wird weiter unten Näheres angegeben.

1) Adsorptionsversuche, zum mindesten solche an Kohle, eignen sich zur Entscheidung dieser Frage nicht, denn wie H. Freundlich, W. Neumann und H. Kämpfer (diese Zeitschr. 15, 537, 1914) vor kurzem gezeigt haben, üben die verschiedenartigsten Stoffe auf diese Adsorption einen sehr ähnlichen Einfluß aus. Doch lassen sich den erwähnten Versuchen auch keine Argumente gegen die Vertretbarkeit entnehmen, da es doch sehr gut möglich ist, daß in manchen Fällen der Isotopismus zweier Elemente die Adsorption des einen verhindert, auch wenn in anderen Fällen ein völlig verschiedener Grund dieselbe Wirkung hat; auch die beobachtete Verdrängung des UX durch Thorium ist vom Standpunkte der kinetischen Theorie vollkommen verständlich, einen Gegenbeweis würde sie nur dann bilden, wenn gezeigt werden könnte, daß das Konzentrationsverhältnis UX zu Th nachher in der Lösung größer ist als an der Kohlenoberfläche.

3. Untersuchungen über die Vertretbarkeit der Isotopen.

a) Die Zersetzungsspannung von Radioelementen. Bei der Bestimmung der Kurve der Zersetzungsspannung ermittelt man in der Regel die Stromstärke, die die Zelle passiert, als Funktion des Elektrodenpotentials; bei der Aufnahme dieser Kurven wird stets vorausgesetzt, daß im wesentlichen der Strom durch das Ion geleitet wird, dessen Zersetzungsspannung man bestimmen will, und daß nur dann dauernd Strom hindurchgehen kann, wenn der erreichte Potentialsprung an der Kathode ebenso groß ist wie der, den das betreffende Metall beim Eintauchen in die Lösung zeigen würde. Diese Methode, Zersetzungsspannungen zu bestimmen, ist in der Radioelektrochemie nicht anwendbar, da die Konzentration der Radioionen nicht groß genug ist, daß der Strom ausschließlich durch sie geleitet werden könnte. Wir untersuchten daher stets die unter genau gleich gehaltenen Bedingungen während 24 Stunden abgeschiedenen Mengen der Radioelemente als Funktionen des Kathodenpotentials; beim Wert der Zersetzungsspannung tritt bei der ersten Methode ein plötzliches Steigen der Stromstärke, bei der zweiten ein plötzliches Steigen der ausgeschiedenen Mengen auf; ein weiterer Unterschied zwischen den zwei Arten von Zersetzungsspannungskurven besteht darin, daß man bei denen zweiter Art die Abscheidung auch bei höheren Potentialen als der Zersetzungsspannung untersuchen kann, während bei denen erster Art das Kathodenpotential auch bei Verstärkung des Stromes nicht weiter steigt.

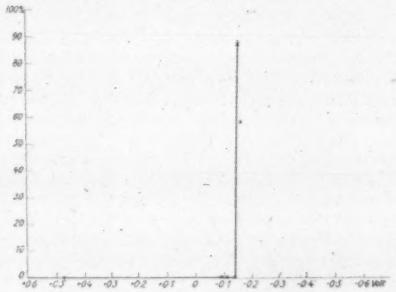
Wir haben in Fig. 1 eine Zersetzungsspannungskurve zweiter Art für Radium E aufgenommen; die Lösung war an $Ra\,E$ (isotop mit Wismut) ungefähr 10^{-9} normal.



Kathodische Abscheidung von Radium E. Konzentration der Lösung an $Ra\,E$ 10^{-9} normal.

Fig. 1.

Man sieht aus der Kurve, daß sich bei jedem Potential etwas *Ra E* abscheidet, das dank der Empfindlichkeit der Meßmethode quantitativ bestimmbar ist, daß aber bei —0,24 Volt (gegen die Quecksilber-Kalomelelektrode gemessen) eine sprunghafte Zunahme der abgeschiedenen Menge eintritt. Setzen wir nun zur Lösung Wismutnitrat bis zur Erreichung der Normalität $(Bi + RaE)\,10^{-4}$

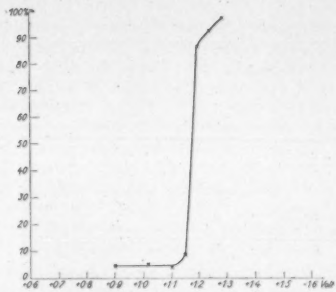


Kathodische Abscheidung von Radium *E*. Konzentration der Lösung an Wismut-Isotopen $(Bi + RaE)$ 10^{-4} normal.

Fig. 2.

zu, so liegt der charakteristische Sprung bei —0,14, also um 100 Millivolt tiefer (s. Fig. 2). Nach der Nernstschen Theorie ist zu erwarten, daß beim dreiwertigen *Bi* eine Änderung der Konzentration um eine Zehnerpotenz ein Sinken des Zersetzungspotentials um 18 Millivolt zur Folge habe; in unserem Fall sind daher 90 Millivolt zu erwarten. Der Knick in der Kurve des reinen *Ra E* ist zwar deutlich, aber immerhin nicht so scharf wie bei *Ra E* + *Bi*, eine Erscheinung, die jedenfalls damit zusammenhängt, daß im ersteren Fall, auch wenn die ganze vorhandene Menge *Ra E* abgeschieden würde, die Elektrode noch nicht mit einer Schicht von *Ra E* überzogen sein könnte.

Die Unschärfe wird bei noch verdünnteren Lösungen, z. B. im Fall unserer *Th B*-Versuche, noch größer. Die Lösung war an *Th B* rund 10^{-12} n. Der Sprung für die Superoxydabscheidung, die sich leichter verfolgen läßt als die des metallischen *Th B* liegt bei +1,13 Volt (siehe Fig. 3). Da die Zersetzungsspannung in $^1/_{1000}$ n. Bleinitratlösung, die mit PbO_2 gesättigt ist, bei 0,87 liegt, so beträgt die Verschiebung 0,26 Volt. Nach dem Unterschied der Konzentration von neun Zehnerpotenzen wäre theoretisch eine Differenz von $9 \times 28 = 252$ Millivolt zu erwarten, also ein sehr gut übereinstimmender



Anodische Abscheidung von Thorium *B*-Superoxyd. Konzentration der Lösung an *Th B* 10^{-12} normal.

Fig. 3.

Wert[1]). Auf einzelne Schwierigkeiten, die sich bei diesen Bestimmungen ergeben haben, wird bei der Besprechung der experimentellen Details eingegangen werden.

b) Die Abscheidung unterhalb der Zersetzungsspannung. Wie vor längerer Zeit[2]) gezeigt wurde, scheidet sich auch unterhalb der Zersetzungsspannung eine geringe Menge jedes Elementes aus, die mit Hilfe der empfindlichen Methoden, die uns hier zur Verfügung stehen, gemessen werden kann. So z. B. scheiden sich von *Ra E* bei ungefähr —0,17 Volt in 24 Stunden an einer quadratzentimetergroßen Elektrode bei guter Rührung 4 pro Mille aus; diese Abscheidung wird nicht beeinflußt durch das Vorhandensein fremder Ionen in der Lösung, ausgenommen die des *Bi*. Machen wir die Lösung $^1/_{100}$ n. an *Bi*-Ionen, so verschwindet die Abscheidung des *Ra E*. Bei höherer Konzentration muß naturgemäß die prozentische Abscheidung viel geringer sein; 4 pro Mille einer $^1/_{100}$ n. *Bi*-Nitratlösung würden ja schon einige Milligramm betragen, also eine sichtbare Deckschicht bilden, die unter der Zersetzungsspannung nicht entstehen kann. Dieser spezifische Einfluß der *Bi*-Ionen auf die *Ra E*-Ionen läßt sich nicht anders, als durch eine Vertretbarkeit dieser Isotopen deuten.

Analoges fanden wir beim *Th B*, unabhängig davon, ob wir es als Metall oder als Superoxyd

1) Nimmt man als Verschiebung pro Zehnerpotenz den von Cumming und Abegg (Zeitschr. f. Elektrochem. **13**, 19, 1907) experimentell bestimmten Mittelwert von 20 Millivolt an, so ist die Übereinstimmung weniger gut, doch mit Rücksicht auf die großen Fehlerquellen dieser Versuche noch immer leidlich; ein ähnlicher Mittelwert ergibt sich auch aus unseren weiter unten angegebenen Messungen.

2) Hevesy, Phil. Mag. **23**, 628, 1912.

abschieden[1]). So schlugen sich z. B. bei 1 Volt, also unterhalb des Abscheidungspotentials, bereits 5 Proz. nieder, welche Abscheidung durch die Anwesenheit von Thallium oder anderer dem Blei nahestehender Ionen in keiner Weise beeinflußt wurde. In $^1/_{100000}$ n. Bleinitratlösung ging sie schon auf $^1/_2$ pro Mille herunter und in $^1/_{1000}$ n. auf einen nicht mehr nachweisbaren Bruchteil. Natürlich findet auch hier eine durch die hohe Konzentration dem absoluten Wert nach gesteigerte Abscheidung statt, aber die Stelle der meisten *Th B*-Atome wird, dem Konzentrationsverhältnis beider entsprechend, durch Bleiatome eingenommen.

c) Direkte Messung einer *Ra D*-Superoxydkette. Bei der Frage nach der Isotopie der Elemente ist man meist auf indirekte Methoden wie die oben beschriebenen angewiesen, da kein einziger Fall bekannt ist, wo von zwei Isotopen beide rein in sichtbarer Menge vorliegen. Sichtbare Mengen können nur von relativ langlebigen Elementen zur Verfügung stehen, bei der Gewinnung aus Mineralien werden sie aber stets mit den Isotopen verunreinigt, wie Uran II mit Uran I, Ionium mit Thorium, Mesothorium mit Radium usw. Das *Ra D*, das eine Mittelstellung zwischen langlebigen und kurzlebigen einnimmt, ist bei der Gewinnung aus Pechblende stets mit etwa der zehnmillionenfachen Menge Blei vermischt; die uns zur Verfügung stehende beträchtliche Quantität Radiumemanation gab uns aber die Möglichkeit, direkt sichtbare Mengen von *Ra D* zu gewinnen, das vermöge seiner Entstehung aus Emanation, die in Quarzgefäßen zerfallen gelassen wurde, sicher völlig bleifrei war.

Nach Verlauf einiger Wochen wurden die zugeschmolzenen, inzwischen tief braunviolett gefärbten Kolben geöffnet, mit Salpetersäure, die eigens durch einen Quarzkühler destilliert worden war, ausgespült und die Lösung eingedampft. Dabei wurde dafür Sorge getragen, daß sie bis zur Beendigung der Elektrolyse nur mit Quarz- und nicht mit Glasgefäßen in Berührung kam. Je nach den Bedingungen der Elektrolyse wurde metallisches *Ra D* oder *Ra D*-Superoxyd auf kleinen Platindrähtchen als sichtbarer Beschlag erhalten; Vorversuche ließen uns dieses Resultat erwarten, denn wir überzeugten uns, daß geringere Mengen als $^1/_{1000}$ mg Blei als Superoxyd noch deutlich sichtbar und elektromotorisch wirksam sind, d. h. zum Aufbau einer Kette verwendet werden können[1]). Wir haben mit verschiedenen Emanationsmengen gearbeitet, im Durchschnitt $^1/_2$ Curie, doch genügen zur Ausführung der Versuche bereits 100 bis 200 Millicurie.

Die Aktivität der Drähte war, wie wir uns durch Messung der α- und β-Strahlung überzeugten, von der für reines, bleifreies *Ra D* zu erwartenden Größenordnung; übrigens waren unsere Einrichtungen so sehr bleifrei, daß wir eine künstliche Verunreinigung von 10^{-9} g *Pb* noch nachweisen konnten.

Wir maßen folgende Kette:

$$Pt,\ RaDO_2 \;|\; \underset{10^{-5}\text{ n.}}{RaD(NO_3)_2},\ \underset{10^{-3}\text{ n.}}{HNO_3},\ \underset{\text{ges.}}{RaDO_2} \;|\; \underset{1\text{ n.}}{KNO_3} \;|\; \underset{1\text{ n.}}{KCl},\ \underset{\text{ges.}}{Hg_2Cl_2},\ Hg$$

Wir fanden den Wert — 0,884 Volt. Ein unter denselben Bedingungen gemessenes PbO_2-Potential in derselben *Ra D*-Lösung ergab als Mittel 0,888[2]).

Bei einer anderen Versuchsreihe setzten wir allmählich Bleinitrat zu und fanden die folgenden elektromotorischen Kräfte (bei 20°):

Gesamtnormalität der Bleiisotopen	PbO_2		$RaDO_2$	
	ε_{Hg} Volt	Änderung der Potentialdifferenz	ε_{Hg} Volt	Änderung der Potentialdifferenz
$^1/_{100000}$	0,906		0,906	
$^1/_{1000}$	0,874	0,032	0,868	0,038
$^1/_{10}$	0,837	0,037	0,839	0,030
	Gesamtänderung	0,069	Gesamtänderung	0,068

Man sieht, daß die Ketten innerhalb der Fehlergrenzen identisch sind. Wir wollen darauf weniger Gewicht legen, als auf die Tatsache, daß der Zusatz von *Pb*-Ionen zur *Ra D*-Nitratlösung auf den Potentialsprung des *Ra D*-Superoxyds vollkommen dieselbe

1) Die anodische Abscheidung von *Th B* bei stark positiven Potentialen wurde durch die Bildung von $ThBO_2$ erklärt (Paneth u. Hevesy, Sitzber. Akad. Wiss. Wien 122, 1037, 1913).

2) Die $Ra\,D(NO_3)_2$-Konzentration konnte nur auf etwa eine Zehnerpotenz genau ermittelt werden, so daß nur auf die Übereinstimmung der beiden Potentiale, nicht auf ihre absolute Größe Gewicht gelegt werden soll; die Darstellung der $Ra\,D(NO_3)_2$-Lösung geschah durch kathodische Polarisation und dadurch bewirkte Auflösung des elektrolytisch dargestellten *Ra D*-Superoxyds in einem bekannten Flüssigkeitsvolumen.

1) Vgl. J. Koenigsberger u. W. J. Müller, diese Zeitschr. 6, 849, 1905; 12, 606, 1911.

Wirkung ausübt, die nach der Nernstschen Theorie die *Ra D*-Ionen (und nur diese) haben sollten. Dies beweist eindeutig, daß in der Nernstschen Formel $\varepsilon = \frac{RT}{nF} \ln \frac{c}{C}$ unter c, der Ionenkonzentration, die Summe der vorhandenen isotopen Ionen zu verstehen ist.

Eine besondere Eigenart dieser *Ra D*-Superoxydelektroden verdient noch Erwähnung. Läßt man sie einige Zeit an der Luft stehen, so zeigen sie unmittelbar nach dem Eintauchen ein Potential, das um 1 bis 2 Zehntelvolt höher sein kann, als das sich nach einiger Zeit einstellende konstante Elektrodenpotential. Es hängt dies wahrscheinlich mit der starken Ionisation in der Umgebung des Drahtes zusammen.

d) Experimentelle Einzelheiten. Die Aufnahme der oben geschilderten Kurven der Zersetzungsspannung von *Ra E* geschah folgendermaßen; in 25 cm³ einer $^1/_{10}$ n. Lösung von Salpetersäure tauchten wir zwei Quadratzentimeter große Goldelektroden und polarisierten sie längere Zeit hindurch, bis sich das gewünschte Elektrodenpotential konstant eingestellt hatte. Durch Hindurchleiten eines Stickstoffstromes besorgten wir eine gleichmäßige Bewegung der Flüssigkeit. Nachdem Konstanz des Potentials erreicht war, setzten wir wenige Zehntel Kubikzentimeter einer Radium *E* bzw. *Ra E* und *Bi* enthaltenden Lösung gleichkonzentrierter Salpetersäure zu[1]) und ließen den Versuch 24 Stunden im Gang. Nach dieser Zeit wurden die Elektroden ohne Stromunterbrechung herausgenommen, in stets gleicher Weise mit destilliertem Wasser abgespült und in einem Elektroskop gemessen; 5 cm³ der Lösung wurden auf einem Uhrglas eingedampft und gleichfalls gemessen, woraus sich die prozentische Abscheidung von *Ra E* berechnen ließ. Ähnlich wurden auch die *Th B*-Versuche ausgeführt; hier wurde die aktive Lösung zu 100 cm³ $^1/_{1000}$ n. Salpetersäure zugesetzt und die Abscheidung auf entsprechend vorbehandelten Platinelektroden von 4×2 cm² Fläche vorgenommen. Die Potentialdifferenz wurde mittels eines Siemensschen Kompensationsapparates gemessen.

Die *Ra E*-Lösung war direkt aus Emanation gewonnen, das *Th B* durch Exponieren eines Platinblechs gegen Radiothor. Besondere Sorgfalt wurde in letzterem Falle darauf verwendet Blei vollständig auszuschließen; einen Teil der Versuche führten wir in Quarzgefäßen und mit speziell für diesen Zweck gereinigtem Wasser[1]) aus, und untersuchten systematisch die Einwirkung, die Zusatz sehr geringer Bleimengen auf die Abscheidung von *Th B* unterhalb der Zersetzungsspannung hat.

Folgende Tabelle zeigt deutlich die Abnahme der prozentischen *Th B*-Abscheidung aus einer $^1/_{1000}$ n. salpetersauren Lösung an Platinelektroden ($+ 0{,}4$ Volt ε_{Hg}) bei zunehmender Bleikonzentration; bei jedem Versuche wurden vier Elektrodenflächen gemessen und daraus das Mittel genommen.

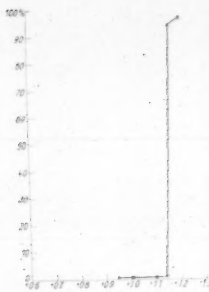
Gesamtkonzentration der *Pb*-Isotopen	Abgeschiedene Menge *Th B* in Proz. der ursprünglich vorhandenen
$5 \cdot 10^{-12}$ n.	0,98 Proz.
10^{-9}	0,75
10^{-7}	0,86
10^{-5}	0,105
10^{-3}	nicht mehr nachweisbar

Man sieht, daß bis zu einer Konzentration der Lösung von 10^{-7} n. die Abscheidung nur sehr wenig beeinflußt wird, bei 10^{-5} Normalität ist bereits ein starkes Sinken zu bemerken, und bei 10^{-3} ist die Abscheidung überhaupt nicht mehr meßbar. Diese Methode — die sich durch Wahl kleinerer Elektroden jedenfalls noch verfeinern läßt — gestattet es, sehr geringe Mengen inaktiven Bleies noch nachzuweisen, denn Zusatz eines anderen Elementes, z. B. des dem Blei nahestehenden Thalliums hat auch in einer Konzentration von 10^{-3} n. keinen merkbaren Einfluß auf die Abscheidung des *Th B*.

Die Bestimmung der Zersetzungsspannung nach der oben erwähnten Methode hat zur Voraussetzung, daß die Stromstärke groß genug ist, um die Abscheidung der gesamten Menge des Radioelementes innerhalb der Versuchsdauer bewirken zu können. Letztere Bedingung ist, wie leicht ersichtlich, z. B. bei der Elektrolyse einer $^1/_{1000}$ n. Bleinitratlösung bei weitem nicht mehr erfüllt, denn das Elektrodenpotential ist bei unserer Anordnung erreicht bei einer Stromstärke von etwa $3 \cdot 10^{-6}$ Amp., welche im Verlauf von 24 Stunden nur einen ganz verschwindenden Bruchteil der vorhandenen Bleiionen zur Ausfällung bringen kann. Dies sei besonders betont, denn beachtet man diesen Punkt nicht, so findet man bei der Ermittlung der Zersetzungsspannung nach der erwähnten Methode (sprungweise Zunahme der ausgeschiedenen Mengen) einen zu hohen Wert. Fig. 4 zeigt z. B. die scheinbare Zersetzungsspannung von *Th B* aus $^1/_{100\,000}$ n. Lösung; sie liegt wesentlich höher als

1) Der Zusatz so geringer *Bi*-Mengen, die die Lösung etwa 10^{-7} n. machten, bewirkte oft eine anfängliche Änderung des Kathodenpotentials um mehrere Millivolt.

1) Die Reinigung des Wassers war die für Atomgewichtsbestimmungen übliche (vgl. O. Hönigschmid, Mitteil. a. d. Inst. f. Radiumforschung **8**, 8).



Anodische Abscheidung von Thorium *B*-Superoxyd. Konzentration der Lösung an Blei-Isotopen $\{Pb + ThB\}$ 10^{-3} normal.

Fig. 4.

berechnet, was wahrscheinlich in dem oben erwähnten Grund seine Erklärung findet.

Wir hoffen auf manche der hier besprochenen Punkte, besonders auf die Abscheidung unterhalb der Zersetzungsspannung, noch zurückkommen zu können.

4. Diskussion der Versuchsresultate.

Die Verschiedenheit der Atomgewichte einzelner isotoper Elemente steht, wie bereits oben erwähnt, außer Zweifel. Daraus folgt, daß sie, soweit Gravitationseigenschaften in Frage kommen, nicht identisch sind, und daß z. B. beim Zentrifugieren Mesothorium leichter von Barium zu trennen sein muß als sein Isotop das Radium, daß also von diesem Standpunkte aus betrachtet Radium dem Barium näher steht als Mesothorium. Die Frage, ob die chemischen Eigenschaften isotoper Elemente einen ähnlichen Unterschied erkennen lassen, müssen wir auf Grund unserer Versuche dagegen verneinen; wir haben eine völlige Vertretbarkeit im elektrochemischen Verhalten gefunden. Man muß daraus schließen, daß das Elektrodenpotential in der Form zu schreiben ist:

$$\varepsilon = \frac{RT}{nF} \ln \frac{\Sigma c}{C},$$

wo Σc die Gesamtkonzentration aller vorhandenen isotopen Elemente bedeutet, und entsprechend das Massenwirkungsgesetz etwa in der Form:

$$\frac{[\Sigma \text{ Isotope } A]^{n_1} [\Sigma \text{ Isotope } B]^{n_2} \ldots .}{[\Sigma \text{ Isotope } A']^{n_1'} [\Sigma \text{ Isotope } B']^{n_2'} \ldots .} = K.$$

Die Behauptung, daß zwei Atome von verschiedenem Gewicht einander in ihrer Massenwirkung vertreten können, scheint auf den ersten Blick zu einem Widerspruch mit dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik zu führen[1]). Der Widerspruch verschwindet jedoch, wenn man den Begriff der chemischen Individualität, an welche die gegenseitige Vertretbarkeit gebunden ist, näher betrachtet und entsprechend definiert.

Wir schreiben allgemein jedem Element eine besondere chemische Persönlichkeit zu, die sich von einem Element zum anderen unstetig ändert. In ihrer Massenwirkung können Silberatome nur *Ag*-Atome vertreten, keine Blei-, Thallium- oder anderen Atome. In der Nernstschen Formel

$$\varepsilon = \frac{RT}{nF} \ln \frac{c}{C}$$

kann c entsprechend nur durch den Zusatz von Silberionen geändert werden, nicht durch den von anderen.

Wenn wir jetzt finden, daß Atome, die ein verschiedenes Gewicht haben, einander trotzdem chemisch vertreten, daß unter c die Gesamtkonzentration der Isotopen zu verstehen ist, so scheint es erforderlich, den Begriff der chemischen Individualität so zu definieren, daß diese nicht an die völlige Gleichheit der betreffenden Atome gebunden ist, sondern daß zwei Atome einander chemisch vertreten können, ohne alle Eigenschaften gemeinsam zu haben. Das Korrelat der Vertretbarkeit scheint die Gleichheit ihrer Kernladungszahl zu sein, deren fundamentale Bedeutung immer mehr in den Vordergrund tritt.

Zusammenfassung.

Es wurden Versuche angestellt, um zu entscheiden, ob isotope Elemente einander chemisch völlig vertreten können; zu diesem Zwecke wurden die folgenden elektrochemischen Methoden angewendet.

1. Es wurde die elektrolytische Abscheidung von Radium *E* mit und ohne Zusatz von Wismut untersucht und festgestellt, daß die Zersetzungsspannung durch Zusatz von Wismut in dem Sinne und um den Betrag verschoben wird, der

1) So bei der Betrachtung des sogenannten Gibbsschen Paradoxon: Wenn man zwei Gefäße mit zwei verschiedenen Gasen hat und diese ohne Arbeitsleistung diffundieren läßt, so findet eine Entropiezunahme statt. Hat man statt zweier verschiedener Gase in beiden Gefäßen dasselbe Gas und öffnet jetzt die Zwischenwand, so ändert sich die Entropie nicht. Die Größe der Verschiedenheit der beiden Gase ist für die Entropieänderung gleichgültig und man kann die beiden Gase immer ähnlicher und ähnlicher wählen, ohne daß dies auf die Größe der Entropiezunahme einen Einfluß ausübt. Im Augenblick jedoch, wo die Gase identisch werden, bleibt die Entropie ungeändert. Wenn wir den zweiten Hauptsatz als Wahrscheinlichkeitssatz fassen, ist das selbstverständlich, da zwei Dinge entweder unterscheidbar oder nicht unterscheidbar sind und es hier keine graduellen Unterschiede gibt. — Es ist klar, daß, von diesem allgemeinsten Standpunkte aus betrachtet, isotope Elemente nicht identisch sind.

nach der Nernstschen Theorie bei Zusatz des gleichen (RaE) Ions zu erwarten wäre; dasselbe Ergebnis lieferte eine Untersuchung der Abscheidung von Thorium B mit und ohne Bleizusatz.

2. Es wurde gezeigt, daß die Abscheidung der minimalen Mengen von Radioelementen, die sich unterhalb der Zersetzungsspannung niederschlagen, durch die Anwesenheit der Isotopen (und nur dieser) verhindert wird, was sich gleichfalls nur durch Vertretbarkeit erklären läßt.

3. Es wurde Radiumemanation in Quarz zerfallen gelassen und das entstandene Radium D elektrolytisch als Superoxyd auf Platindrähten niedergeschlagen; es gelang, sichtbare und elektromotorisch bereits wirksame Mengen (einige tausendstel Milligramm) darzustellen. Die Kette $RaDO_2 \mid RaD(NO_3)_2 \mid KNO_3 \mid KCl, Hg_2Cl_2Hg \mid$ zeigte dieselbe elektromotorische Kraft wie eine entsprechende, aus Bleisuperoxyd aufgebaute Kette und der Zusatz von Bleiionen zur RaD-Lösung veränderte sie ganz in der gleichen Weise, wie sie nach der Nernstschen Theorie ein entsprechender RaD-Ionenzusatz ändern würde; daraus wird geschlossen, daß in der Nernstschen Formel

$$\varepsilon = \frac{RT}{nF} \ln \frac{c}{C}$$

unter der Ionenkonzentration c die Summe der isotopen Ionen zu verstehen ist.

Aus unserer Untersuchung ist demnach der Schluß zu ziehen, daß isotope Elemente einander in ihrer chemischen Massenwirkung tatsächlich völlig vertreten können.

Die Arbeit wurde im Institut für Radiumforschung der kaiserl. Akademie der Wissenschaften in Wien ausgeführt[1]).

1) Vgl. Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung LXVI.

(Eingegangen 20. Juli 1914.)

Zu Herrn W. Ackermanns Messungen der Temperaturabhängigkeit der pyroelektrischen Erregung.

Von S. Boguslawski.

Um zu einer klareren Vorstellung von dem Aufbau fester Körper zu gelangen, erwies es sich als notwendig, die Abhängigkeit ihrer Eigenschaften von der Temperatur in recht großen Temperaturintervallen zu studieren. Als besonders wichtig stellte sich die Kenntnis des Verhaltens der Körper bei ganz tiefen Temperaturen heraus. Die Untersuchungen über spezifische Wärmen, thermischen Ausdehnungskoeffizient und elektrische Leitfähigkeit führten alle zu dem Ergebnis, daß zur Beschreibung des Verhaltens der festen Körper die Kenntnis einer charakteristischen Schwingungszahl erforderlich ist. Theoretisch läßt sich diese Schwingungszahl auf verschiedene Weisen definieren, und auch zur experimentellen Bestimmung derselben liegen verschiedene Wege vor. Besonders große Erfolge wurden bekanntlich in der Theorie der einatomigen festen Körper erzielt, aber auch auf Körper von komplizierterem molekularem Bau ließen sich die Betrachtungen übertragen[1]). Es entstand hieraus für die Experimentalphysiker die wichtige Aufgabe, die charakteristischen Schwingungszahlen der einzelnen Körper der Reihe nach zu bestimmen.

Nun scheint für eine Klasse von Körpern ein neuer Weg zur Bestimmung dieser Schwingungszahlen sich zu eröffnen. Die Messungen der pyroelektrischen Erregung, welche von Herrn Ackermann[2]), einem Schüler von Professor W. Voigt, im Göttinger Institut durchgeführt wurden, zeigen deutlich, daß für das Zustandekommen des pyroelektrischen Effekts ebenfalls eine charakteristische Frequenz maßgebend ist. Sie läßt sich aus diesen Messungen recht scharf festlegen und fällt durchaus in denselben Spektralbereich, wo die an anderen Kristallen und nach anderen Methoden ermittelten Frequenzen liegen. Es liegt die Vermutung nahe, daß der Verlauf der spezifischen Wärmen von der nämlichen Frequenz abhängt, und damit wäre eine Brücke zwischen zwei scheinbar so verschiedenen Erscheinungsgebieten geschlagen. Indessen fehlen noch Angaben über spezifische Wärmen der pyroelektrisch untersuchten Kristalle, welche erlauben würden, diese Vermutung zu prüfen.

Sollte sich aber diese Vermutung als unrichtig erweisen, so geben die pyroelektrischen Untersuchungen auch an und für sich ein wichtiges Mittel zur Ergründung des Baues der Materie.

Im Innern eines dielektrischen Kristalls sind elektrische Ladungen eingebettet, welche an bestimmte Ruhelagen gebunden sind. Von diesen Ladungen interessieren uns diejenigen, die an der Wärmebewegung teilnehmen können, d. h., um gleich die Vorstellung zu präzisieren, wir betrachten die geladenen Atome von elektropositiven und elektronegativen Elementen, welche ja vermutlich auch in einem festen Körper ihre Ladungen beibehalten. Wir denken uns die

1) Vgl. dazu den Vortrag von W. Nernst in den „Vorträgen über die kinetische Theorie der Materie und der Elektrizität" von M. Planck, P. Debye, W. Nernst, M. v. Smoluchowski, A. Sommerfeld, H. A. Lorentz u. a. (Leipzig 1914), wo auch das wesentlichste von der umfangreichen vorhandenen Literatur erwähnt wird.

2) W. Ackermann, Göttinger Dissertation 1914.

Ladungen mit diesen Atomen starr verbunden. Dagegen sehen wir ab von Elektronen, die in großer Anzahl im Innern der Atome selbst vorhanden sein können, da sie ja bekanntlich an der thermischen Bewegung keinen Anteil haben.

Es läßt sich zeigen, daß die Ausschläge der geladenen Atome aus ihrer Ruhelage infolge der Wärmebewegung verhältnismäßig recht groß sind, so daß auch a priori nicht wahrscheinlich ist, daß man den Erscheinungen durch Annahme rein quasielastischer Bindungen gut Rechnung tragen könnte. In der Tat erweist es sich zum Verständnis des Verhaltens der Dielektrika zweckmäßig, im Ausdrucke für die bindende Kraft auch höhere Potenzen als die erste zu berücksichtigen[1]). Von diesem Standpunkte aus gelangt man sofort zu einer Vorstellung von dem Mechanismus des pyroelektrischen Effekts, falls man annimmt, daß entweder alle, oder wenigstens ein Teil der Ladungen dissymmetrisch gelagert ist. In der Tat sieht man ohne Rechnung, daß, falls die Reaktionskraft beim Ausschlag der Ladung in einer Richtung schneller wächst, als beim Ausschlag in der entgegengesetzten Richtung, dadurch im Zeitmittel eine Verschiebung aus der ursprünglichen Ruhelage und damit ein elektrisches Moment sich ergibt, welches Funktion der Temperatur ist.

Setzt man für die Arbeit, welche einer Verschiebung der Ladung aus ihrer Ruhelage um eine Strecke x entspricht,

$$A = a x^2 + b x^3, \tag{1}$$

so läßt sich zeigen, daß die Ladung im Zeitmittel einen Ausschlag

$$\bar{x} = -\frac{3}{4}\frac{E b}{a^2} \tag{2}$$

besitzen wird, falls sie mit der Energie E an der Wärmebewegung beteiligt ist. Dieser Ausdruck läßt sich entweder so gewinnen, daß man die freie Schwingung des Teilchens durch Integration der Bewegungsgleichung ausrechnet und dann das Zeitmittel von x bildet. So verfährt Debye[2]), der einen ähnlichen Mechanismus betrachtet hat. Glaubt man dagegen dem Charakter der Bewegung als thermischer Agitation dadurch besser Rechnung tragen zu können, daß man, statt die freie Bewegung zu betrachten, nach einer statistischen Methode rechnet, so gelangt man nach einer etwas umständlichen Rechnung zu dem nämlichen Resultat. Diesen letzteren Weg habe ich in der zweiten der zitierten Arbeiten eingeschlagen. Die Quantentheorie führte mich dann zu folgender Formel für das pyroelektrische Moment:

$$P = -\frac{3 b e N}{4 a^2} \cdot \frac{h \nu_0}{e^{\frac{h\nu_0}{kT}} - 1}, \tag{3}$$

wo e die Ladung, N die Anzahl Ladungen pro Volumeinheit und ν_0 die Schwingungszahl für unendlich kleine Amplituden bedeutet, d. h.

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{2a}{m}}, \tag{4}$$

unter m die Masse des schwingenden Teilchens verstanden. Es ist die Änderung des Moments P mit der Temperatur, welche unter dem Namen der pyroelektrischen Erregung zur Messung gelangt, also die Größe:

$$\gamma = -\frac{dP}{dT} = \gamma_\infty \frac{\xi^2 e^\xi}{(e^\xi - 1)^2}, \tag{5}$$

falls zur Abkürzung

$$\xi = \frac{h\nu_0}{kT}; \quad \gamma_\infty = \frac{3 e b N k}{4 a^2}$$

gesetzt wird. Es ist dabei γ_∞ der Grenzwert, dem γ mit steigender Temperatur zustrebt. An einer aus Herrn Ackermanns Messungen herausgegriffenen Zahlenreihe konnte ich zeigen, daß die theoretisch abgeleitete Formel die Erfahrungen gut wiederzugeben vermag. Im folgenden will ich sämtliches von Herrn Ackermann gewonnenes Zahlenmaterial mit unserer Formel vergleichen. Es zeigt sich, daß die Temperaturabhängigkeit des pyroelektrischen Effekts bei allen untersuchten Kristallen die gleiche ist, so daß man daraus auf ein ganz allgemeines Gesetz schließen kann. Weiter zeigt es sich, daß die Formel (5) sich recht gut bewährt, allerdings mit Ausnahme der ganz tiefen Temperaturen, wie aus den folgenden Tabellen zu ersehen ist.

Die Tabellen I bis III zeigen, daß die Formel (5) innerhalb eines sehr großen Temperaturintervalls die Beobachtungen gut darzustellen vermag. Man kann also glauben, daß die Vorstellung von dissymmetrisch gelagerten Ladungen der Wirklichkeit im wesentlichen entspricht. Andererseits zeigen aber die Tabellen auch die Grenzen, außerhalb welcher unsere Formel versagt. Sie stimmt nämlich gar nicht mehr bei sehr tiefen Temperaturen. Hier versagt sie in gleichem Maße bei allen Kristallen. Nach unserer Theorie würde ein meßbarer pyroelektrischer Effekt bei der Temperatur des flüssigen Wasserstoffs nicht zu erwarten sein. Der Versuch zeigt dagegen, daß bei dieser Temperatur noch ein Effekt von der Größenordnung von $^1/_{20}$ desjenigen bei Zimmertemperatur beobachtet wird. Bei der Temperatur der flüssigen Luft ist eben-

1) Vgl. dazu S. Boguslawski, diese Zeitschr. 15, 283, 560, 1914.

2) Vortrag in der oben zitierten Sammlung.

Tabelle I.

Absolute Temperatur	Strontium-Ditartrat $\nu_0 = 14{,}26 \cdot 10^{12}$ $\gamma_\infty = 1{,}138$		Lithiumnatriumsulfat $\nu_0 = 20{,}14 \cdot 10^{12}$ $\gamma_\infty = 5{,}012$		Rechts-weinsaures Ammonium $\nu_0 = 19{,}59 \cdot 10^{12}$ $\gamma_\infty = 6{,}238$		Kalium-Lithium-Sulfat $\nu_0 = 16{,}00 \cdot 10^{12}$ $\gamma_\infty = 8{,}260$	
	γ		γ		γ		γ	
	exp.	ber.	exp.	ber.	exp.	ber.	exp.	ber.
23	0,04	0,000	0,12	0,000	0,15	0,000	—	0,000
88	0,12	0,027	0,29	0,009	0,31	0,020	0,69	0,094
198	0,45	0,449	0,88	0,892	1,18	1,204	2,50	2,506
253	0,64	0,631	1,63	1,640	2,41	2,153	4,09	3,974
274	0,69	0,688	2,03	1,908	2,58	2,492	4,51	4,357
293	0,728	0,731	2,26	2,141	2,84	2,772	4,85	4,747
352	0,825	0,833	2,74	2,738	3,42	3,515	5,35	5,518

Tabelle II.

Absolute Temperatur	Lithiumnatriumselenat $\nu_0 = 16{,}00 \cdot 10^{12}$ $\gamma_\infty = 9{,}528$		Neutralweinsaures Kalium $\nu_0 = 15{,}28 \cdot 10^{12}$ $\gamma_\infty = 9{,}840$		Lithiumselenat $\nu_0 = 15{,}28 \cdot 10^{12}$ $\gamma_\infty = 28{,}25$		Lithiumsulfatmonohydrat $\nu_0 = 16{,}95 \cdot 10^{12}$ $\gamma_\infty = 41{,}69$	
	γ		γ		γ		γ	
	exp.	ber.	exp.	ber.	exp.	ber.	exp.	ber.
23	0,35	0,000	0,39	0,000	0,92	0,000	1,21	0,000
88	0,93	0,104	1,00	0,152	2,30	0,437	3,81	0,316
198	2,94	2,891	3,32	3,426	9,87	9,836	12,24	11,70
253	4,58	4,584	5,10	5,030	14,54	14,44	18,42	18,45
274	5,07	5,079	5,60	5,536	16,00	15,89	20,45	20,65
293	5,38	5,475	5,96	5,931	17,17	17,03	23,27	22,50
352	6,37	6,365	6,89	6,887	19,35	19,78	26,90	26,96

Tabelle III.

Absolute Temperatur	Blaugrüner Turmalin $\nu_0 = 12{,}42 \cdot 10^{12}$ $\gamma_\infty = 1{,}462$		Gelbgrüner Turmalin $\nu_0 = 9{,}21 \cdot 10^{12}$ $\gamma_\infty = 1{,}521$		Rosaroter Turmalin $\nu_0 = 10{,}57 \cdot 10^{12}$ $\gamma_\infty = 1{,}660$	
	γ		γ		γ	
	exp.	ber.	exp.	ber.	exp.	ber.
23	0,04	0,000	0,08	0,000	0,08	0,000
88	0.142	0,071	0,289	0,247	0.300	0,166
198	0,652	0,712	0.974	1,012	0,982	0,977
253	0.935	0.930	1,205	1,180	1,219	1,190
274	1,005	0,995	1,243	1,224	1,270	1,251
293	1,060	1,040	1,281	1,257	1,313	1,288
352	1,170	1,152	1.337	1,332	1,404	1,393
372	1,187	1,181	1,350	1.350	1,426	1,424
408	1,217	1,223	1.381	1,378	1,460	1,457
488	1,268	1,290	1,490	1,418	1,544	1,513
578	1,381	1,336	1,669	1,446	1,723	1,556
648	1,525	1,361	1,865	1,462	1,943	1,597

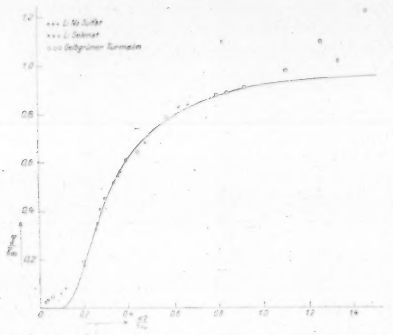
falls noch keine Übereinstimmung vorhanden. Die Diskrepanz ist desto größer, je größer die zur Darstellung der Beobachtungen gewählte Schwingungszahl ν_0 ist. Die kleinste Frequenz besitzt der gelbgrüne Turmalin und dementsprechend ist hier der Fehler bei 88° abs. am kleinsten; Lithiumnatriumsulfat besitzt die höchste Frequenz und es ist auch der Fehler bei dieser Temperatur am größten. Zusammenfassend kann man sagen, daß die Formel (5) bei Temperaturen versagt, welche klein gegen die charakteristischen Temperaturen

$$\Theta = \frac{h\nu_0}{k}$$

sind.

Die Tabelle III lehrt ferner, daß auch nach oben hin der Gültigkeitsbereich der einfachen Formel (5), welche der Annahme einer einzigen Art Ladungen entspricht, kein unbeschränkter ist. Hätte Herr Ackermann seine Messungen auch bei den übrigen Stoffen bis zu ebenso hohen Temperaturen fortsetzen können, wie er es bei Turmalinen getan hat, so hätte sich vielleicht auch dort dieselbe Erscheinung feststellen lassen. Es sind nämlich von etwa 500° abs. an die gemessenen Werte höher, als die nach (5) berechneten, was darauf hinzuweisen scheint, daß hier noch weitere Freiheitsgrade von viel höherer Schwingungszahl anfangen eine Rolle zu spielen.

Der Grad der durch die einfache Formel (5) erreichten Übereinstimmung ist am besten aus der Figur ersichtlich. Hier ist als Abszisse die Größe $1/\xi = T/\Theta$, d. h. die Temperatur gemessen in Bruchteilen der charakteristischen aufgetragen.



Die ausgezogene Kurve ist die „Einsteinsche" Funktion, die nach unserer Vorstellung die pyroelektrische Erregung in Bruchteilen von γ_∞ darstellen soll. Daneben sind die gemessenen Werte von $\frac{\gamma}{\gamma_\infty}$ für drei verschiedene Kristalle eingetragen, und zwar entsprechen die stehenden Kreuze dem Lithiumnatriumsulfat, die liegenden Kreuze dem Lithiumselenat, die Kreise dem gelbgrünen Turmalin. Der erste dieser Kristalle hat die höchste, der letzte die tiefste Schwingungszahl.

Nimmt man bei Turmalinen die Existenz einer zweiten Art Ladungen an, so wird die Diskrepanz zwischen den theoretischen und gemessenen Werten beseitigt. Dann hat man für γ die vierkonstantige Formel:

$$\gamma = \gamma_\infty \frac{\left(\frac{h\nu_0}{kT}\right)^2 e^{\frac{h\nu_0}{kT}}}{\left(e^{\frac{h\nu_0}{kT}}-1\right)^2} + \gamma_\infty' \frac{\left(\frac{h\nu_0'}{kT}\right)^2 e^{\frac{h\nu_0'}{kT}}}{\left(e^{\frac{h\nu_0'}{kT}}-1\right)^2}. \qquad (6)$$

Man hat ν_0' etwa zehnmal größer als ν_0 zu wählen. Dann spielt diese neue Frequenz bei tieferen Temperaturen keine Rolle, dagegen bei hohen Temperaturen wird jetzt ein vollkommener Anschluß an die gemessenen Werte erzielt, wie die folgende Tabelle zeigen soll:

Tabelle IV.
Gelbgrüner Turmalin.

$\nu_0 = 9{,}21 \cdot 10^{12}$, $\nu_0' = 87{,}5 \cdot 10^{12}$,
$\gamma_\infty = 1{,}521$, $\gamma_\infty' = 7{,}16$.

Absolute Temperatur	γ beobachtet	γ berechnet nach (6)
352	1,337	1,336
372	1,350	1,359
408	1,381	1,397
488	1,490	1,512
578	1,669	1,666
648	1,865	1,859

Es seien noch für die elf pyroelektrischen Kristalle die gefundenen Schwingungszahlen und die entsprechenden Wellenlängen λ und charakteristischen Temperaturen Θ, sowie die Werte des Koeffizienten γ_∞ in einer Tabelle zusammengestellt.

Tabelle V.

Substanz	ν_0	λ	Θ	γ_∞
Strontium-Ditartrat	$14{,}26 \cdot 10^{12}$	21 μ	692	1,138
Lithiumnatriumsulfat . . .	20,14	14	978	5,012
Rechts-weinsaures Ammonium	19,59	15	913	5,754
Kaliumlithiumsulfat. . . .	16,00	19	777	8,260
Lithiumnatriumselenat . .	16,00	19	777	9,528
Neutralweinsaures Kalium	15,28	20	742	9,840
Lithiumselenat.	15,28	20	742	28,25
Lithiumsulfat-Monohydrat	16,95	18	822	41,69
Blaugrüner Turmalin . .	12,42	24	603	1,462
	121,3	2,5	5890	17,46
Gelbgrüner Turmalin . .	9,21	32,5	447	1,521
	87,5	3,4	4345	7,16
Rosaroter Turmalin . . .	10,57	28	513	1,660
	103,3	2,9	5020	13,20

Es hat F. A. Lindemann[1]) eine empirische Formel angegeben, welche gestattet, aus der Schmelztemperatur T_s, dem Atomgewicht m und dem Atomvolumen V die für den Verlauf der spezifischen Wärmen maßgebende Schwingungszahl zu berechnen. Diese Formel lautet:

$$\nu = 2{,}06 \cdot 10^{12} \sqrt{\frac{T_s}{m V^{2/3}}}.$$

Von unseren Kristallen lassen wohl nur die Turmaline eine qualitative Prüfung dieser Formel zu. Die übrigen werden sich wohl zersetzen, bevor der Schmelzpunkt erreicht ist. Ich konnte jedenfalls in der Literatur keine Angaben über deren Schmelzpunkte finden.

Ich finde im „Landolt-Börnstein", daß die Schmelzpunkte der Turmaline zwischen 1012 und 1102° schwanken und die spezifischen Gewichte zwischen 2,94 und 3,24. Die chemische Zusammensetzung der Turmaline ist ebenfalls sehr variabel. Je nach der angenommenen chemischen Formel finde ich „durchschnittliche Atomgewichte", die zwischen 17,2 und 18,4 schwanken. Setzt man nun für einen mittleren Turmalin $T_s = 1316$ abs., $m = 18$, $V = 5{,}8$, so findet man

$$\nu = 9{,}80 \cdot 10^{12}.$$

Aus dem Verlauf des pyroelektrischen Effekts schloß ich auf die Existenz von Schwingungszahlen, die zwischen 9,2 und $12{,}4 \cdot 10^{12}$ liegen. Diese Werte kommen dem aus der Lindemannschen Formel berechneten sehr nahe. Wie bedenklich auch die Anwendung dieser Formel auf einen so kompliziert gebauten Körper, wie

1) Diese Zeitschr. 11, 609, 1910.

der Turmalin sein mag, so scheint doch die durchgeführte Überschlagrechnung dafür zu sprechen, daß die langsamere der zur Erklärung des pyroelektrischen Effekts eingeführten Schwingungen identisch ist mit derjenigen, die in der Theorie der spezifischen Wärmen auftritt. Dadurch wird die schon anfangs ausgesprochene Anschauung bestätigt, wonach die Träger der Pyroelektrizität, wenigstens bei tieferen Temperaturen, die geladenen Atome sind, die durch ihre Schwingungen auch an der Wärmebewegung teilnehmen.

Danach liegt es nahe, das Versagen unserer Formel bei ganz tiefen Temperaturen in voller Analogie mit der Theorie der spezifischen Wärmen zu deuten. Dort versagte die einfache Einsteinsche Formel, weil den Atomen des Kristalls, streng genommen, nicht eine einzige Schwingungszahl, sondern ein ganzes Spektrum zukommt. Dieses Spektrum auszurechnen lehrten die Arbeiten von Born und v. Kármán und von Debye. Auch zur strengeren Berechnung des pyroelektrischen Effekts wird es nötig sein, die Schwingungen des ganzen Raumgitters zu betrachten. Nun lassen sich die Betrachtungen, die zu einer Berechnung der spezifischen Wärmen führen, auf unseren Fall nicht ohne weiteres übertragen. Auf Grund der Messungen kann man sagen, daß die pyroelektrische Erregung bei Annäherung an den absoluten Null zwar wohl verschwindet, aber doch langsamer, als die spezifischen Wärmen. Letztere werden nämlich durch die Debyesche Formel

$$\frac{c}{c_\infty} = -3\xi^2 \frac{d}{d\xi}\left[\frac{1}{\xi^4}\int_0^{\xi} \frac{x^3\,dx}{e^x - 1}\right] \qquad (7)$$

ausgezeichnet dargestellt. Versucht man rein empirisch auch die pyroelektrische Erregung durch diese Formel darzustellen, so kommt man zu keinem befriedigenden Resultat, wie am Beispiel von Lithiumselenat gezeigt werden soll.

Tabelle VI.

Lithiumselenat.

$\nu_D = 21{,}58 \cdot 10^{12}$, $\gamma_\infty = 30{,}73$.

Absolute Temperatur	γ beobachtet	γ berechnet nach Debye
23	0,92	0,00
88	2,30	1,38
198	9,87	10,70
253	14,54	14,54
274	16,00	15,70
293	17,17	16,68
352	19,35	19,48

Man sieht, daß auch hier bei ganz tiefen Temperaturen keine Übereinstimmung besteht. Bei der Temperatur der flüssigen Luft ist sie etwas weniger schlecht als nach Formel (5), aber dafür ist sie bei höheren Temperaturen etwas weniger gut: es ist nämlich die Debyesche Kurve etwas weniger gekrümmt als die Einsteinsche und die beobachteten Werte schließen sich an die letztere besser an.

Um den bestmöglichen Anschluß an die Erfahrung zu gewinnen, mußten für beide Formeln verschiedene charakteristische Frequenzen gewählt werden. Und zwar mußte die Debyesche Grenzfrequenz 1,41 mal größer als die Einsteinsche Atomfrequenz der Formel (5) genommen werden. Dies stimmt ausgezeichnet mit dem von M. Born[1]) am Beispiel des Diamantgitters theoretisch erschlossenen Verhältnis dieser beiden Größen überein, wofür er den Wert 1,38 gefunden hat. Es steckt zwar in der Bornschen Rechnung die Annahme des speziellen Diamantgitters, aber es scheint das Resultat von der speziellen Art des Gitters nur wenig abhängig zu sein.

Ein genaues Gesetz für tiefe Temperaturen läßt sich aus Ackermanns Messungen nicht erschließen: dazu sind zu wenig Temperaturpunkte untersucht worden. Es läßt sich aber mit einiger Wahrscheinlichkeit behaupten, daß in diesem Bereich γ proportional der ersten Potenz der absoluten Temperatur ist. Es müßte in diesem Fall das Verhältnis von γ/γ_∞ zu T/Θ gleich einer universellen Konstante sein, und dies scheint sich zu bestätigen, wie aus der folgenden Tabelle ersichtlich ist.

Tabelle VII.

Messungen bei der Temperatur des flüssigen Wasserstoffs.

	T/Θ	γ/γ_∞	$\gamma/\gamma_\infty : T/\Theta$
Strontium-Ditartrat	0,0330	0,0350	1,06
Lithium-Natriumsulfat . . .	0,0236	0,0239	1,01
Rechts-weinsaur. Ammonium	0,0251	0,0240	0,95
Lithium-Natriumselenat . . .	0,0296	0,0365	1,23
Neutralweinsaures Kalium .	0,0310	0,0396	1,28
Lithiumselenat	0,0310	0,0325	1,05
Lithiumsulfat-Monohydrat .	0,0280	0,0290	1,04
Blaugrüner Turmalin	0,0381	0,0273	0,72
Gelbgrüner Turmalin	0,0515	0,0525	1,02
Rosaroter Turmalin	0,0448	0,0482	1,08
		Mittel	1,04

Will man nach der Methode des elastischen Spektrums rechnen, so wird man gemäß Formel (2) annehmen müssen, daß der Beitrag einer Eigenschwingung zum elektrischen Moment proportional der Energie dieser Eigenschwingung sein muß, wobei der Proportionalitätsfaktor noch

1) M. Born, Ann. d. Phys. **44**, 641, 1914.

eine Funktion der Frequenz sein kann. Man wird also setzen:

$$P_\nu = \varphi(\nu) \cdot \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \cdot \qquad (8)$$

Postuliert man eine lineare Abhängigkeit von der Temperatur für kleine T, so hat man

$$\varphi(\nu) = \frac{f}{\nu^2} \qquad (9)$$

zu setzen, wo f eine Konstante ist.

Beachtet man, daß für unser Problem nur Schwingungen in der x-Richtung in Betracht kommen, so hat man in der Volumeinheit für die Anzahl Schwingungen, die zwischen ν und $\nu + d\nu$ liegen, den Ausdruck

$$\frac{3N}{\nu_{\max}^3} \nu^2 d\nu,$$

wo N die Anzahl Moleküle in der Volumeinheit bedeutet. Für das gesamte elektrische Moment hat man dann

$$P = \frac{3Nf}{\nu_{\max}^3} \int_0^{\nu_{\max}} \frac{h\nu\, d\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}.$$

Die Entwicklung dieser Formel für hohe Temperaturen lautet:

$$P = \frac{3Nfk^2T^2}{h\nu_{\max}^3} \left[\frac{h\nu_{\max}}{kT} - \frac{1}{4}\left(\frac{h\nu_{\max}}{kT}\right)^2 + \right.$$
$$\left. + \frac{B_1}{3!}\left(\frac{h\nu_{\max}}{kT}\right)^3 - \cdots \right].$$

Und die pyroelektrische Erregung ist:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{3Nfk}{\nu_{\max}^2} \left[1 - \frac{B_1}{3!}\left(\frac{h\nu_{\max}}{kT}\right)^2 + \cdots \right]. \qquad (10)$$

Entwickeln wir aber für hohe Temperaturen unsere frühere Formel (5), so haben wir:

$$\frac{dP}{dT} = \gamma_\infty \left[1 - \frac{B_1}{2!}\left(\frac{h\nu_0}{kT}\right)^2 + \cdots \right]. \qquad (11)$$

Sollen beide Ausdrücke für hohe Temperaturen übereinstimmende Resultate liefern, so hat man

$$\nu_{\max} = \sqrt{3} \cdot \nu_0 \qquad (12)$$

zu wählen.

Für ganz tiefe Temperaturen folgt dann:

$$P = \frac{3Nfk^2T^2}{h\nu_{\max}^3} \int_0^\infty \frac{\xi\, d\xi}{e^\xi - 1} = \frac{3Nfk^2T^2}{h\nu_{\max}^3} \cdot 1{,}615.$$

$$\gamma = \frac{dP}{dT} = \frac{6Nfk^2T}{h\nu_{\max}^3} \cdot 1{,}615.$$

Für den Quotienten γ/γ_∞ erhält man

$$\gamma/\gamma_\infty = 3{,}33 \frac{kT}{h\nu_{\max}},$$

oder nach dem gefundenen Zusammenhang (12) von $\nu_{\max}$ mit dem früher benutzten ν_0:

$$\gamma/\gamma_\infty = \frac{3{,}33}{\sqrt{3}} \frac{kT}{h\nu_0} = 1{,}9 \cdot \frac{T}{\Theta}.$$

Für das Verhältnis $\gamma/\gamma_\infty : T/\Theta$, dessen Werte wir in der letzten Kolonne der letzten Tabelle zusammengestellt haben, finden wir also theoretisch den Wert 1,9, während experimentell sich im Mittel 1,04 herausgestellt hat. Eine quantitative Übereinstimmung ist somit nicht vorhanden, aber immerhin ist es beachtenswert, daß wenigstens die Größenordnung dieser Konstanten richtig herauskommt.

Noordwijk aan Zee, Juni 1914.

(Eingegangen 29. Juli 1914.)

ZUSAMMENFASSENDER BERICHT.

Bericht über die Hauptversammlung des Vereins Deutscher Chemiker vom 3.—6. Juni 1914 in Bonn.

Von B. Borchardt.

Der Verein Deutscher Chemiker hielt seine diesjährige Hauptversammlung vom 3. bis 6. Juni in Bonn ab. Von den Vorträgen war ohne Zweifel der bedeutsamste, der auch die Leser unserer Zeitschrift am meisten interessieren wird, der von Professor Haber „Über die synthetische Gewinnung des Ammoniaks". Als Haber vor zehn Jahren seine Versuche aufnahm, galt die Bildung des Ammoniaks — so führte er aus — aus den Elementen Stickstoff und Wasserstoff für eine Reaktion, die durch besondere Hilfsmittel in kleinem Umfange erzwungen, zu freiwilligem Ablauf aber nicht gebracht werden konnte. Die Aufgabe stellte sich so dar, daß zunächst der qualitative Nachweis der möglichen Synthese, dann die Bestimmung der Gleichgewichtslage und schließlich die Auffindung von Katalysatoren versucht werden mußte. Haber versuchte es mit einer Mischung von drei Raumteilen Wasserstoff und einem Raumteil Stickstoff bei der Temperatur von 1000 Grad und Atmosphärendruck. Er nahm eine Flocke feinen Asbestes, tränkte sie mit so viel Eisenoxyduloxalat, daß sie nach der Reduktion 1 mg Metall auf sich trug, und leitete einige hundert Liter der Mischung darüber. Der Erfolg war überraschend günstig, das abziehende Gas enthielt 0,004 Volumprozent Ammoniak. Der Versuch ergab mit einer nur $^1/_{10000}$ Proz. betragenden Unsicherheit den richtigen Wert für den Gleichgewichtsgehalt an Ammoniak bei der Versuchstemperatur. Freilich wurde diesem Resultat in quantitativer Beziehung

damals nicht ganz getraut, bis neue Versuche es bestätigten. Die Gleichgewichtsbestimmungen, die sich über das Temperaturgebiet von 1100° bis 450° erstreckten, zeigen die Schwierigkeit, die sich der Lösung der synthetischen Aufgabe vor zehn Jahren entgegenstellte. Arbeitete man bei gewöhnlichem Druck, so mußte man einen Katalysator haben, der bereits in der Nähe von 300° eine flotte Vereinigung des Stickstoffs mit dem Wasserstoff herbeiführte. Die Chancen für die Entdeckung eines solchen mußten aber sehr gering eingeschätzt werden. Je höher man den Druck wählte, um so günstiger war die Lage des Gleichgewichts. Aber nur, wenn man zu sehr bedeutenden Drucken heraufging, ließ sich ein wesentliches Resultat erwarten. Dem Gedanken an eine praktische Ausführung eines technischen Prozesses mit strömenden Gasen unter dem Druck von 100 und mehr Atmosphären aber standen jene inneren Widerstände im Wege, die uns eine wesentliche Neuerung schwierig, ja unsinnig erscheinen lassen, solange wir die Summe der Vorurteile, mit denen wir ein neues Arbeitsfeld unbewußt betreten, nicht durch eingehende und erfolgreiche Beschäftigung überwunden haben. So begnügte Haber sich damals, eine Art Spielzeug zu bauen, das das Schema einer Ammoniakfabrikation aus den Elementen versinnlichte. Er nahm eine Glühlampe, die Eisenspiralen statt Kohlefäden enthielt, schickte einen Strom aus drei Teilen Wasserstoff und einem Teil Stickstoff hindurch, absorbierte das entstehende Ammoniak und führte das Restgas durch eine Umlaufpumpe der Lampe mit den glühenden Eisenspiralen wieder zu. Die kleine Vorrichtung arbeitete bei gewöhnlichem Drucke, indem sie ständig $^1/_{200}$ Proz. Ammoniak in der Gasmischung erzeugte. Die Vertausendfachung dieses Betrages mußte gelingen, wenn aus der gefundenen Bildungsweise ein der industriellen Ausgestaltung fähiges Verfahren werden sollte. Es hat einer Reihe von anderen Versuchen und Erfahrungen über die Arbeiten bei hohem Druck bedurft, ehe Haber sich entschloß, in Gemeinschaft mit Herrn Le Rossignol die Lösung dieser Aufgabe durch Versuche unter hohem Druck anzustreben. Die Versuchseinrichtung bestand aus einer Stahlflasche, die ein Gemisch aus drei Teilen Wasserstoff und einem Teile Stickstoff enthielt. Das Druckgas geht durch einen geheizten Zylinder mit Palladiumasbest, um verunreinigenden Sauerstoff in Wasser zu verwandeln, wird in einem Stahlrohr mit Chlorkalzium getrocknet und tritt dann in den Kontaktofen, der im wesentlichen aus einem elektrisch geheizten Rohre besteht, in welchem ein kleiner Pfropfen von katalysierendem Material und, in unmittelbarer Nachbarschaft desselben, die Lötstelle eines Thermoelementes angebracht ist. Das Gas, das beim Durchgang durch den Kontaktofen sich teilweise in Ammoniak umsetzt, wird beim Austritt aus dem Ofen durch Absorptionsmittel oder durch Abkühlung vom Ammoniak befreit und durch eine Zirkulationspumpe wieder zum Eintritt in den Apparat zurückgeführt. In kleinem Maße kann man nach diesem Schema die Ammoniakbildung unter Drucken von 150 bis 200 Atmosphären gut verfolgen. Für die Bewältigung größerer Gasmassen im Kontaktofen wurde ein Wärmeregenerator an den Kontaktraum angeschlossen und die Gase so geführt, daß die Wärme vom abziehenden Gas immer auf das Frischgas übertragen wurde. Die Gas-Ein- und -Austrittsstelle des Apparates blieb dank der Wirksamkeit des Regenerators auf der für die Druckfestigkeit unentbehrlichen tiefen Temperatur.

Die Ermittlung der Gleichgewichtslage und die Ausbildung einer passenden Versuchseinrichtung für Druckversuche waren Vorarbeit. Über den systematischen Erfolg entschied die Reaktionsgeschwindigkeit, deren Vermehrung durch hohen Druck vermutet werden konnte.

Die Stoffausbeute, das Verhältnis des wirklichen Umsatzes beim einmaligen Durchgange der Gase durch den Kontaktraum zu dem stöchiometrisch möglichen Umsatz konnte bei der Ammoniaksynthese zufolge der Lage des thermodynamischen Gleichgewichts nur bescheiden sein, und die Anordnung eines Umlaufsystems, das die vom Ammoniak befreiten Gase ohne Entspannung dem Kontaktraum wieder zuführt, erlaubt, mit einer bescheidenen Stoffausbeute zufrieden zu sein. Wichtig ist aber die Masse des Ammoniaks, die pro Stunde und pro Liter Kontaktraum hervorgebracht wird. Haber nennt sie die Raumzeitausbeute. Diese muß beträchlich sein, wenn ein praktisch brauchbarer Erfolg erreicht werden soll. Nach dem Massenwirkungsgesetz sollte in genügendem Abstand vom Gleichgewicht die Raumzeitausbeute unabhängig von der Strömungsgeschwindigkeit sein. Das Gas, welches doppelt so schnell strömt und daher nur die halbe Zeit in Berührung mit dem Katalysator bleibt, sollte nur die Hälfte des Ammoniakgehaltes aufweisen, der bei der einfachen Geschwindigkeit erscheint. Es zeigt sich jedoch, daß in genügendem Abstand vom Gleichgewicht die Ammoniakkonzentration erheblich langsamer fällt als die Strömungsgeschwindigkeit zunimmt, die Raumzeitausbeuten nehmen also stark zu. Für das praktische Bestreben ist diese Erscheinung ein Vorteil, für das theoretische Verständnis der reaktionskinetischen Verhältnisse bedeutet sie eine er-

hebliche Schwierigkeit, wenigstens in quantitativer Hinsicht.

Den wesentlichsten Einfluß auf die Geschwindigkeit übt die Wahl des Kontaktstoffes. Es konnten unschwer Katalysatoren hergestellt werden, die bei großer Oberflächenentwicklung von 700° aufwärts, unter hohem Druck flott den Umsatz der Stickstoff-Wasserstoffmischung bis in die Nähe des Gleichgewichts hervorbrachten. Aber nach Katalysatoren, die unter 600° gut wirksam waren, wurde zunächst vergebens gesucht, bis die Gruppenverwandten des Chroms, Eisens und Mangans, deren katalytisches Verhalten bei hoher Temperatur aufgefallen war, genauer vorgenommen wurden. Dabei zeigte sich, daß das Osmium und das Uran in dem gewünschten Temperaturgebiet eine genügende Stärke entfalten. Ihre Auffindung fiel zeitlich mit der Gebrauchsfertigkeit des großen Versuchsapparates für die Ammoniakherstellung nach dem Verfahren der Gaszirkulation unter dauerndem Hochdruck zusammen. Die Vorführung der Versuchseinrichtung im Betriebe reichte aus, um die Badische Anilin- und Sodafabrik zur Übernahme des Verfahrens zu bestimmen. In ihrem Laboratorium wurde das Studium der Kontaktstoffe von den Herren Dr. Bosch und Mittasch mit großem Erfolge weiter geführt. Durch ihre Arbeiten ist die Synthese dann aus dem kleinen ins große übersetzt worden und wird heute bereits bei Ludwigshafen fabrikmäßig betrieben.

Von besonderem Interesse war auch der letzte Vortrag der Tagung „Mikroskopische Stahluntersuchungen" von Professor Strauß-Essen. An der Hand von Lichtbildern erläuterte der Vortragende die wesentlichen Gefügearten der Kohlenstoffstahle im geglühten und von hoher Temperatur abgelöschten Zustande. Das reine Eisen, metallographisch Ferrit genannt, bildet in allen geglühten Stahlen die weiche und duktile Grundmasse, in der das harte Karbid je nach Zusammensetzung und Wärmebehandlung in verschiedener Form eingebettet erscheint. In den Stahlen, die bis 0,9 Proz. Kohlenstoff enthalten, tritt das Karbid in Mischung mit dem Ferrit als Eutektikum auf; wegen seines perlmutterartigen Glanzes wird es Perlit genannt. Bei mehr als 0,9 Proz. Kohlenstoff tritt daneben noch freies Karbid auf, als Gefüge Zementit genannt. Treten noch andere Elemente hinzu, so ergeben sich in ausgeglühtem Zustande schon Legierungen mit dem Gefüge und den Eigenschaften der von hohen Temperaturen abgelöschten Kohlenstoffstahle, weil durch das Vorhandensein mancher Elemente, z. B. des Nickels, bewirkt wird, daß der Kohlenstoff in Lösung bleibt. Nach den Gefügearten hat man eine systematische Gruppierung der Stahle vornehmen können, so daß dem Metallographen mit dem Gefügebild stets auch die physikalischen Eigenschaften der Stahle vor Augen stehen.

In Schweißnähten elektrisch geschweißter Eisenbleche wurde ein noch nicht bekanntes Gefüge beobachtet, was zu einer eingehenden Untersuchung über Stickstoff im Stahl führte. In solchen Schweißnähten wurde bis zu 0,12 Proz. Stickstoff, in autogen mit Azetylen geschweißten Blechen bis zu 0,20 Proz. Stickstoff gefunden. Durch Nitrierung von Eisenproben im Ammoniakstrom erhält man Schichten mit verschiedenem Stickstoffgehalt und verschiedenem Gefüge. Beim Nitrieren von Kohlenstoffstahlen oder bei gleichzeitigem Zementieren und Nitrieren beobachtet man einen weiteren Gefügebestandteil, der in den geätzten Schliffen als hellbraun gefärbter Fleck zu erkennen ist. Beim Glühen tritt leicht Zerfall des Eisennitrids ein. Sind im Eisen noch andere Elemente, z. B. Silizium oder Chrom gelöst, so bilden sich beim Nitrieren bei höheren Temperaturen die Nitride dieser Elemente selbst, die im Gegensatz zum Eisennitrid sehr beständig sind. Es bestehen zahlreiche Analogien in dem Verhalten des Stickstoffs und Kohlenstoffs zum Eisen, die sich besonders in den Gefügen verfolgen lassen. Man hat also durch die mikroskopischen Untersuchungen einen Einblick in den Gefügebau der Stahle gewonnen und kann vielfach den Zusammenhang zwischen den physikalischen Eigenschaften und ihrer chemischen Zusammensetzung erklären.

(Eingegangen 28. Juli 1914.)

BESPRECHUNGEN.

A. Potier, Mémoires sur l'Électricité et l'Optique. Publiés et annotés par A. Blondel. Avec une préface de Henri Poincaré. 8. XV u. 330 S. mit 74 Figuren und einem Bildnis von A. Potier. Paris, Gauthier-Villars. 1912. 13 fr.

Die vorliegende Sammlung von Abhandlungen Potiers zerfällt in drei Teile, von denen der erste diejenigen über theoretische Elektrizität, der zweite die elektrotechnischen, der dritte endlich die optischen Untersuchungen enthält. Aus dem ersten Teile sei hervorgehoben eine sehr schöne Darstellung der elektromagnetischen Lichttheorie, aus dem dritten namentlich einige Mitteilungen über die Theorie der Aberration des Lichtes, des Fresnelschen Mitführungskoeffizienten,

die Theorie der Doppelbrechung, über die elliptische Polarisation des an durchsichtigen Körpern reflektierten Lichtes.

Eine von warmer Freundschaft für den Dahingeschiedenen zeugende Biographie von der Hand Poincarés eröffnet den Band, den auch ein Bild Potiers schmückt. C. Schaefer.

H. Ebert, Lehrbuch der Experimentalphysik. I. Band: Mechanik, Wärmelehre. IX u. 661 S. mit 168 Abbildungen im Text. Leipzig und Berlin, B. G. Teubner. 1912[1]). Gebunden M. 14.—

Das vorliegende Buch steht von vornherein auf einem anderen Standpunkte, als die übrigen Lehrbücher der Experimentalphysik, indem es speziell für den Unterricht an den technischen Hochschulen geschrieben ist. Die Argumentation des Verfassers ist etwa die folgende: „An den Universitäten wird die Experimentalvorlesung gelesen vor einem Auditorium, das an Buntscheckigkeit seinesgleichen sucht: Mature und Immature, Naturwissenschaftler, Mathematiker, Biologen, Pharmazeuten, Mediziner, und endlich ein kleines Häufchen Physiker. Dagegen hat der Dozent an der technischen Hochschule ein verhältnismäßig homogenes Auditorium vor sich, namentlich auch was die mathematische Vorbildung angeht. Aus diesem Grunde ist es möglich, die Experimentalvorlesung einerseits durch Benutzung der Elemente der Infinitesimalrechnung von vornherein auf ein anderes Niveau zu heben, und andererseits ihren Inhalt dem Bedürfnis der Techniker anzupassen." Das ist demgemäß das Ziel, das sich das vorliegende Buch steckt. Man wird diesem allgemeinen Ziele zustimmen können, ohne jede Einzelheit und selbst die ganze Anlage des vorliegenden Versuches, die eben skizzierte Absicht zu verwirklichen, billigen zu müssen. Ein endgültiges Urteil kann über die Zweckmäßigkeit überhaupt nur der fällen, der selbst an einer technischen Hochschule zu unterrichten hat. Ich werde mich deshalb mit einer kurzen Inhaltsangabe begnügen, da ich aus den oben angeführten Gründen ein endgültiges Urteil nicht fällen möchte, ob wirklich die vorliegende Stoffanordnung für technische Hochschulen so viel zweckmäßiger ist.

Der fundamentale Begriff, um den sich alles gruppiert, ist der der Energie. Und zwar wird dieser Begriff eingeführt, ehe der Lernende etwas über Kraft gehört hat. Das ist für den Physiker im ersten Augenblicke befremdlich, und es will mir auch an einigen Stellen scheinen, als ob auch der Verfasser nicht ganz aus seiner physikalischen Haut heraus gekonnt hätte. Wenigstens erscheinen an einigen Stellen die Begriffe „Kraft" und „Druck" ohne vorherige Definition, so daß auf ein früheres Wissen des Lernenden zurückgegriffen werden muß. Die Anlage des Buches wird am deutlichsten werden, wenn ich die Reihenfolge der Kapitel aufzähle: I. Der Arbeitsbegriff und seine Faktoren; II. Arbeitsumformer; III. Arbeiten der Oberflächenspannung; IV. Volumänderungsarbeiten; V. Formänderungsarbeiten; VI. Die kinetische Energie; VII. Die mechanischen Ausgleichserscheinungen. Der ganze zweite Abschnitt ist der Wärmeenergie gewidmet und ähnlich disponiert.

Es läßt sich nicht verkennen, daß auf die geschilderte Weise die Experimentalphysik ein ganz anderes Gesicht bekommt. Dinge, die man gewöhnt ist, zusammen zu behandeln, werden hier weit getrennt, dafür andere, die bei der üblichen Darstellung ziemlich zusammenhanglos erscheinen, unter einen einheitlichen Gesichtspunkt gebracht. Auf jeden Fall kann das vorliegende Buch das Verdienst für sich beanspruchen, einmal ernst mit einer wissenschaftlich einwandfreien, energetischen Darstellung gemacht zu haben. Und jedenfalls wird niemand, der das Buch in die Hand nimmt, dasselbe ohne reichste Belehrung aus der Hand legen. Das ist wirklich staunenswert, wieviel lebendiges Wissen in dem Werke steckt und wie alles dem beabsichtigten Zwecke dienstbar gemacht wird. Leider ist es dem Verfasser nicht vergönnt gewesen, den zweiten Band zu vollenden, und somit weiter Propaganda für seine Absichten zu machen; uns bleibt nur die Hoffnung, daß sich ein Eberts würdiger Vollender finden möge. C. Schaefer.

Handbuch der Elektrizität und des Magnetismus. In 5 Bänden. Herausgegeben von Leo Graetz. Lex. 8. Mit Abbildungen. Leipzig, Joh. Ambr. Barth. 1912—1914.

1. Band. 1. Lieferung. IV u. 420 S. M. 16.—
2. Band. 1. Lieferung. X u. 472 S. M. 18.40

Von dem umfangreich angelegten Handbuch liegt mir die 1. Lieferung des 1. Bandes und die 1. des 2. Bandes vor. (Es sind inzwischen weitere erschienen.) Es ist zweifellos das Bedürfnis nach einem derartigen Nachschlagewerk der Elektrizität und des Magnetismus, wie das Handbuch von Graetz es zu werden verspricht, vorhanden. Es soll möglichst vollständig über die bisherigen Erfahrungen, sofern sie sicher bestätigt sind und über die modernen Meßapparate und Meßmethoden Auskunft geben können. Die Herausgabe ist daher sehr zu begrüßen und es ist nur zu wünschen, daß die fünf geplanten Bände von je ca. 50 Bogen wirklich innerhalb von zwei Jahren vollständig fertiggestellt werden können, wie es die Absicht von Herausgeber und Verleger war; dadurch würde vermieden, daß der eine Teil merklich veraltet ist (was bei der starken Produktivität auf diesen Gebieten immerhin zu befürchten ist), wenn der Schluß erscheint.

In der Lieferung I, 1 ist enthalten: L. Graetz, Reibungselektrizität (20 S. Bei der Besprechung der Darstellung elektrischer Kraftfelder ist die sehr hübsche und gut gehende Methode von Mie [mit Rutilpulver, vgl. dessen Lehrbuch der Elektrizität und des Magnetismus] — wohl aus Versehen — unerwähnt geblieben), H. W. Schmidt, Elektrisiermaschinen und Apparate (73 S. Reibungselektrisiermaschinen, Influenzmaschinen, Leistungsfähigkeit, Kondensatoren), P. Cermak, Meßapparate und Messung elektrostatischer Größen (65 S. Spannungsmessung, Messung von Elektrizitätsmengen, Kapazitätsbestimmungen). Die Artikel sind sehr inhaltsreich und berücksichtigen die Literatur bis Ende 1911. Die Anordnung ist sehr übersichtlich.

Die Lieferung II, 1 enthält: F. Auerbach, Stationäre Ströme (122 S. Allgemeines, lineare, verzweigte, Flächen-, körperliche Ströme), W. Jaeger, Meßapparate und Meßmethoden für stationäre Ströme (155 S. Übersicht, Meßapparate, Hilfsapparate, Meßmethoden), W. Jaeger, Absolute Maße und Einheiten (57 S. Absolute elektrische Maße, elektrische Einheiten [Geschichtliches], elektrische Normale, absolute Messungen).

Wenn man beachtet, daß es sich in den beiden

1) Diese Rezension ist durch ein Versehen des Referenten verspätet worden; ich habe im Jahre 1912 bereits eine Rezension geschrieben, dieselbe aber irrtümlich an die Redaktion der Zeitschrift des Vereines deutscher Ingenieure gesendet, wo sie auch 1912 bereits erschienen ist.

letzten Abschnitten so gut wie einzig und allein um die Messung des elektrischen Stromes und des elektrischen Widerstandes handelt, wird man schon aus der Seitenzahl einen Schluß auf die Ausführlichkeit der Darstellung ziehen können. In Anbetracht der Wichtigkeit dieses Spezialgebietes für die Elektrizitätslehre überhaupt wird man die eingehende Besprechung durch einen Forscher, der gerade auf diesem Gebiete sich stark betätigt hat, sehr gern aufnehmen. In diesen Abschnitten konnte die Literatur bis Mitte 1912 berücksichtigt werden. Von Einzelheiten sei besonders auf die inhaltsreiche Zusammenfassung der Theorie der Dämpfung und der Empfindlichkeitsbestimmungen bei verschiedenen Methoden hingewiesen. Eine große Anzahl von Bildern erleichtert das Verständnis.

Es ist selbstverständlich, daß in allen Abschnitten eine gewisse Kenntnis der anderen vorausgesetzt ist; es soll in erster Linie ein Nachschlagewerk sein.

S. Valentiner.

L. Schrutka Edler von Rechtenstamm, Elemente der höheren Mathematik. XXIV u. 569 S., 136 Figuren. Leipzig und Wien, Franz Deuticke. 1912. M. 10.—

Das vorliegende Werk ist eine sympathische Neuerscheinung unter der schon ziemlich großen Zahl von Lehrbüchern für Anfänger in der Mathematik und solche, die sie nur als Hilfswissenschaft betreiben, also nach Klein Anfänger in der Mathematik bleiben wollen. Das Buch ist in erster Linie für Ingenieure und dann für Studierende der Naturwissenschaften bestimmt. Das Buch verfolgt nicht den Zweck, den die bekannte „Einführung in die mathematische Behandlung der Naturwissenschaften" von Nernst und Schönflies erfüllt; es ist in erster Linie ein Lehrbuch der höheren Mathematik, welches namentlich im ersten Teil eine große Zahl von Aufgaben und Übungsbeispielen enthält, die dem Anfänger verständlich machen, was er mit der höheren Mathematik anfangen kann.

Es wird sofort auf die Grundlagen der Anwendung der Mathematik auf andere Wissensgebiete eingegangen, die Zweckmäßigkeit der graphischen Darstellung einfacher Vorgänge gezeigt, daran anschließend die Elemente der analytischen Geometrie, der Funktionsbegriff und die Grundlagen der Differentialrechnung entwickelt. Die Darstellung ist verständlich, ohne in übermäßige Breite zu verfallen. Die Beispiele und Aufgaben sind zum größten Teil den Anwendungen der Mathematik auf Physik, insbesondere Mechanik, Chemie und Geodäsie entnommen.

In den späteren Kapiteln werden Potenzreihen und trigonometrische Reihen, ebene Kurven, komplexe Zahlen, analytische Geometrie des Raumes und Funktionen mehrerer Variabler, mehrfache Integrale und Auflösung von Gleichungen behandelt; hier treten die Anwendungen naturgemäß nicht mehr so in den Vordergrund.

Die übersichtliche Anordnung des Stoffes, eine ausführliche Formelsammlung und ein ausführliches Register machen das Buch als Nachschlagewerk besonders geeignet.

G. Rümelin.

A. Gockel, Die Radioaktivität von Boden und Quellen. IV u. 108 S., 10 Textfiguren. Braunschweig, F. Vieweg & Sohn. 1914. Geh. M. 3.—

Vorliegende Schrift wird besonders die Geologen interessieren; sie bietet eine übersichtliche Zusammenstellung der Resultate der radioaktiven Arbeiten, welche sich auf die Aktivität der Mineralien, der Bodenluft, des Quell-, Fluß- und Meerwassers beziehen. Man wird dem Verfasser für seine Arbeit dankbar sein, da das behandelte Gebiet erst in der ersten Entwicklung begriffen und die einschlägige Literatur teilweise schwer zugänglich ist.

Vielleicht wäre es vorteilhaft gewesen, wenn die Grundlagen der physikalischen Meßmethoden, die für die Untersuchungen in Betracht kamen, noch etwas ausführlicher, als es geschehen ist, erörtert worden wären, namentlich in bezug auf die experimentellen Einzelheiten, die zu beachten sind.

G. Rümelin.

Cecil H. Desch, Metallographie, übersetzt von F. Caspari. VIII u. 266 S., 115 Textfiguren und 5 Tafeln. Leipzig, J. A. Barth. 1914. Geh. M. 14.—, geb. M. 15.—

Die vorliegende, in sich abgeschlossene Monographie ist als 12. Band des von Bredig herausgegebenen Handbuchs der angewandten physikalischen Chemie erschienen.

In den ersten Kapiteln (I—V) werden die Zustandsdiagramme der binären und ternären Systeme entwickelt, wobei die theoretischen Typen gleich durch praktische Beispiele erläutert werden. Die Ableitungen sind elementar gehalten, ohne Verwendung des thermodynamischen Potentials. Bei den ternären Systemen erleichtern gute, anschauliche, perspektivisch gezeichnete Figuren der Erstarrungsflächen das Verständnis. Kapitel VI und VII sind der praktischen Metallographie gewidmet, der Beschreibung von Apparaten zur Erzeugung und Messung hoher Temperaturen, der speziell metallographischen Technik des Schleifens, Ätzens und Polierens, sowie der verschiedenen metallographischen Mikroskope.

Im Anschluß hieran werden die Erscheinungen der Kristallisation aus metallischen Schmelzen näher besprochen, wobei auf den Einfluß, den die Art der Kristallisation auf die mechanischen Eigenschaften eines Gußstückes haben kann, hingewiesen wird. (IX.) Die Verhältnisse, die in unterkühlten Systemen vorliegen, werden durch Beispiele an Mischungen organischer Verbindungen erläutert, da die Vorgänge bei metallischen Systemen bis jetzt noch nicht so weitgehend untersucht werden konnten. (X.) Das nächste Kapitel (XI) behandelt die Prozesse, die sich beim Ausglühen abspielen; hierauf folgt eine in allgemeinen Umrissen sich bewegende Darstellung der physikalischen, chemischen und elektrochemischen Eigenschaften der Legierungen in ihrer Abhängigkeit von der Zusammensetzung. (XII, XIII.)

In der Fortsetzung der Darstellung wird gezeigt, wie auf Grund der thermischen und mikroskopischen Untersuchung, eventuell unter Zuhilfenahme der Beobachtung der diskontinuierlichen Änderung einzelner physikalischer Eigenschaften das Zustandsdiagramm konstruiert werden kann. (XIV.) Betrachtungen über den Molekularzustand der Metalle in festen Lösungen und intermetallischen Verbindungen bilden den Schluß des allgemeinen Teils. (XV, XVI).

In dem verhältnismäßig sehr kurzen speziellen Teil wird die Metallographie der Eisen-Kohlenstofflegierungen und einiger anderer technisch besonders wichtiger Legierungen behandelt. (XVII, XVIII.) In einem Anhange sind die bisher untersuchten binären, ternären und quaternären Systeme tabellarisch zu-

sammengestellt mit Angabe der Hauptmerkmale der betr. Diagramme sowie der einschlägigen Literatur.

Die Übersetzung zeigt geringfügige Mängel, indem manchmal unpräzise und ungebräuchliche Ausdrücke gebraucht werden, wie flüssige Entmischungskurven, Basalebene u. a. Eine von Guertler herrührende, in dem vorliegenden Buche zitierte Bezeichnung der Umkristallisation fester Phasen als „Einformen" erscheint wenig glücklich gewählt.

Das Buch wird als Nachschlagewerk über das Gebiet der allgemeinen Metallographie gute Dienste leisten; Anerkennung verdient die Reichhaltigkeit des in ein enges Volumen komprimierten Stoffes, sowie die Art und Weise, wie der Leser bei zurzeit noch strittigen Fragen in die Literatur eingeführt wird.

G. Rümelin.

A. Vaucher, Théorie mathématique de l'échelle musicale. V u. 67 S. Paris, Gauthier-Villars. 1913. Geh. 2 fr. 25 c.

Verfasser bezeichnet im Gegensatz zu der physikalischen, durch einfache rationale Verhältnisse der Schwingungszahlen charakterisierten Tonleiter als mathematische eine solche, bei der Fortschreiten nach ganzen und halben Tönen eine konstante relative Änderung der Frequenz um x resp. y bedeutet. Der Oktave, die aus fünf ganzen und zwei halben Tönen besteht, entspricht dann das Intervall $x^5y^2 = 2$. Ein ganzer Ton zerfällt in die Intervalle y und x/y, welche im allgemeinen nicht einander gleich sind. Das Frequenzverhältnis x/y^2, Komma genannt, entspricht dem Unterschied der Tonhöhe z. B. von Fis und Ges. Werden die Frequenzen der mathematischen Tonleiter durch Multiplikation mit ganzen Potenzen von y, x oder (x/y) geändert, so entstehen die den anderen Tonarten entsprechenden Tonleitern, deren Töne, wie bekannt, im allgemeinen nicht mit den Tönen der C-Dur-Skala übereinstimmen. In der „mathematischen" Tonleiter haben die gleichen Intervalle alle das gleiche Frequenzverhältnis; ihre Größe hängt jedoch von dem Wert ab, den man x und y erteilt. Es zeigt sich, daß die konsonierenden Intervalle sich wenig, die dissonierenden Intervalle stärker ändern, wenn man y zwischen den extremen Werten 1 und x variiert.

Verfasser gibt nun die Ausdrücke für die Berechnung der Tonhöhen und ihre numerischen Resultate an für die verschiedenen Arten der Stimmung; es wird verlangt, daß außer der Oktave noch ein anderes Intervall, etwa die Quinte, einen bestimmten, z. B. den genauen physikalischen Wert hat. Dies entspricht dem Verfahren des Stimmens der Musikinstrumente nach den entsprechenden Intervallen. In einer Tabelle sind die Resultate für die verschiedenen Stimmungen übersichtlich zusammengestellt. Die einfachste, die gleichmäßig temperierte Stimmung erscheint als Spezialfall $x = y^2$; die Anzahl der Töne in einer Oktave reduziert sich hier auf 12.

Verfasser sagt zum Schlusse, daß die gleichförmig temperierte Stimmung die am meisten der Logik, der Mathematik und dem musikalischen Gefühl entsprechende Stimmung sei; hierzu sei jedoch bemerkt, daß der Musiker weder die vollkommen reine, noch die vollkommen gleichmäßig temperierte Stimmung gebrauchen kann, da bei beiden der verschiedene Klangcharakter der Tonarten wegfällt.

Das Buch wird jedem Mathematiker, der sich für Musik interessiert, und jedem Musiker, der mathematische Neigungen hat, willkommen sein; die Klarheit der Darstellung läßt mitunter zu wünschen übrig, da einfache Dinge manchmal etwas verklausuliert ausgedrückt werden.

G. Rümelin.

J. C. Pole, Die Quarzlampe, ihre Entwicklung und ihr heutiger Stand. VIII u. 84 S., 47 Figuren. Berlin, J. Springer. 1914. M. 4.—

Der Verfasser, vormals Chefingenieur der Cooper-Hewitt Electric Co., hat in der vorliegenden kleinen Monographie eine flott und anregend geschriebene Zusammenstellung der Haupteigenschaften und eine übersichtliche Beschreibung der konstruktiven Einzelheiten der Typen von Quarzlampen gegeben, welche als erprobt gelten können. Das Buch kann jedem Interessenten warm empfohlen werden. Die technischen Fragen, welche für die Weiterentwicklung vorhandener Typen und für die Konstruktion neuer von aktuellem Interesse sind, wie z. B. das direkte Einschmelzen von metallischen Zuleitungen in den Quarzbrenner, die Schaffung einer brauchbaren Wechselstromquarzlampe werden nur sehr kurz berührt; Verfasser deutet an, daß ihm manches bekannt ist, was er nicht verraten darf. Im ersten Drittel der Darstellung werden theoretische und technische Grundlagen erörtert: Charakteristiken der Spannung, der Lichtemission, des Druckes und der Temperatur in der Abhängigkeit von der Stromstärke, Auftreten eines kontinuierlichen Spektrums neben dem Linienspektrum, Einfluß der Kühlung, Vorgänge bei plötzlicher Spannungsänderung u. a. Hierauf folgt die Beschreibung einer Anzahl ausgeführter und zum Teil bewährter Konstruktionen von Gleichstromlampen. Das folgende Kapitel zeigt, daß die nach dem System der Gleichrichterschaltung von Cooper Hewitt gebauten Wechselstromlampen zu kompliziert und zu teuer sind, um Aussicht auf Verwendung zu haben. Verf. glaubt, daß ein Wechselstrombrenner, der mit nur zwei Elektroden, hoher Spannung und erleichterter Rückzündung arbeitet, mehr Aussicht hat.

Ein weiteres Kapitel enthält Angaben über die Abhängigkeit der Intensität des ultravioletten und des sichtbaren Lichtes von der Belastung bei verschiedenen Lampentypen, über bakterizide und sonstige physiologische und chemische Wirkungen des ultravioletten Lichtes. Zum Schluß werden einige für die Zwecke der Sterilisation praktisch brauchbare Lampen für Ultraviolett abgebildet und besprochen.

G. Rümelin.

O. Fischer, Medizinische Physik. gr. 8. XX u. 1120 S. mit 334 Abbildungen im Text. Leipzig, S. Hirzel. 1913. M. 36.—, gebunden M. 40.—

Unter „Medizinischer Physik" versteht der Autor hier nicht ein Lehrbuch, das dem Mediziner die für ihn zurzeit wesentlichsten Lehrsätze und Anschauungen der gesamten Physik vermittelt, sondern, da an solchen Lehrbüchern kein Mangel ist, bezweckt er mit seinem groß angelegten Werke nur Teilgebiete, und zwar lediglich Mechanik, Akustik und Optik zu behandeln, und hier dem Mediziner die über das gewöhnliche Maß hinausgehenden, physikalischen Grundlagen zu vermitteln, die das Verständnis mancher Anwendungen erst ermöglichen soll.

In der Mechanik wird zunächst die Kinematik in Anwendung auf die Verhältnisse am menschlichen Körper behandelt. Die Elemente der Differentialrechnung werden hier erst erläutert und dann angewandt. Man kann vielleicht zweifelhaft sein, ob der kurze Raum, der hierfür zur Verfügung steht, wirklich genügt, um demjenigen, der sonst nicht Differentialrechnung getrieben hat, das nötige Verständnis beizubringen.

Die Behandlung zielt hier auf ein kinematisches Verständnis der Bewegung der menschlichen Gelenke,

ein Gebiet, auf dem der Verfasser fundamentale Arbeiten geliefert hat, das aber schwierig zugänglich ist für den Mediziner, der selten Zeit und Neigung findet, sich in geometrische Probleme, wie die „Bestimmung instantaner Drehungsachsen, oder auch der Polkegel, für die Bewegung des Längspunktes auf einem größten Kreis der Exkursionskugelfläche" zu vertiefen. Und doch ist die Behandlung solcher rein mathematischer Sätze der rauhe Weg, der den Mediziner zum Verständnis der Bewegungen der Gelenksysteme führen soll.

In der „Kinetik" werden zunächst die Sätze über die Kraftmomente und die Schwerpunktssätze entwickelt. Dann werden die Drehungsmomente der Schwere und der Muskeln behandelt. Den Differentialgleichungen, die hier auftreten, wird wohl der Mediziner, dem in der Einleitung der Begriff des Differentialquotienten erst klar gemacht werden mußte, einigermaßen verlegen gegenüberstehen. So interessant dem mathematisch Gebildeten die Ableitung der Gleichungen auf relativ elementarem Wege ist, indem die Anwendung der allgemeinen Lagrangeschen Differentialgleichungen der Bewegung umgangen, und die mathematische Behandlung vereinfacht ist, indem nicht darauf Rücksicht zu nehmen war, daß die Winkelgeschwindigkeiten und Winkelbeschleunigungen eigentlich Differentialquotienten sind, so scheint mir doch nur dem Leser die Behandlung verständlich, für den die Anfangsunterweisung über den Begriff des Differentialquotienten hätte entbehrlich sein können.

Dem Mediziner viel zugänglicher und auch wohl allgemein mehr interessierend ist eine ganz treffliche Darstellung der Akustik. Hier wird der physiologische Apparat im Ohr, an der Hand sehr klar gezeichneter Skizzen erläutert, und die Helmholtzsche Resonanztheorie dem Leser klar gemacht. Sehr interessant sind hier die Ausführungen des Autors über einen Einwand, den Max Wien gegen die Helmholtzsche Resonanztheorie des Hörens geäußert hat, der sich dagegen richtet, daß Teile der Basilarmembran, die nicht mit einem Tone in Resonanz stehen, entweder nur schwach oder gar nicht mitschwingen sollen, wenn der betreffende Ton in das Ohr gelangt (Wüllner-Festschrift 1905). In dem Einwand Max Wiens liegt ein so starker Widerspruch, daß M. Wien betont, daß wenn es nicht gelänge ihn zu beseitigen, man die Resonanztheorie fallen lassen müsse. Fischer löst in sehr eleganter Weise den Widerspruch, und rettet so eines der schönsten physiologischen Erklärungssysteme.

Die Behandlung der Optik geschieht elementar mit geometrischer Methode und umfaßt 520 Seiten. Natürlich wird hier dem Mikroskop und Ultramikroskop besondere Beachtung gewidmet. Von den optischen Apparaten Gullstrands, die in der angewandten neueren Medizin eine große Bedeutung gewonnen haben sind einige beschrieben, andere z. B. das Ophtalmometer, sind nicht behandelt. Erich Marx.

Berichtigung.

Berichtigungen zu der Arbeit von W. H. Keesom: Über die Abhängigkeit der Suszeptibilität paramagnetischer Substanzen von der Dichte, diese Zeitschr. **15**, 723, 1914.

Zufolge einer Verzögerung in der Rücksendung des letzten Revisionsbogens sind einige stilistische Verbesserungen unberücksichtigt geblieben. Außerdem ist folgendes zu berichtigen:

Seite 725, Spalte 2, Zeile 8 unterhalb Tabelle I: statt „Werte von θ_0" lese man „Mittelwerte von θ_0".

Seite 727, Spalte 1, Zeile 23 unterhalb Tabelle IV: statt Translationalswellen" lese man „Translationswellen".

Seite 728, Spalte 2, Zeile 8 v. o.: statt „das" lese man „der".

Tagesereignisse.

Die **diesjährige Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte** wird wegen des Krieges ausfallen, wie das in früheren Kriegs- und Epidemiejahren auch der Fall war. Eine diesbezügliche Bekanntmachung im Reichsanzeiger ist bereits erfolgt.

Personalien.

(Die Herausgeber bitten die Herren Fachgenossen, der Redaktion von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Habilitiert: An der Universität Wien Dr. Franz Faltis für anorganische und organische Chemie.

Ernannt: Der Privatdozent an der Technischen Hochschule Dresden Dr. Georg Grube zum a. o. Professor der Elektrochemie an der Technischen Hochschule Stuttgart, der Professor der Chemie am Medical Chirurgical College von Philadelphia Dr. Charles H. Kimberly zum Mitglied des Bureau of Chemistry Department of Agriculture in Washington, der a. o. Professor an der Universität Zürich Dr. Max v. Laue zum ord. Professor der Theoretischen Physik an der Universität Frankfurt a. M., der Associate Professor an der Mac Gill Universität in Montreal Dr. Douglas Mc Intosh zum Associate Professor für Chemie an der neuen Universität in Britisch Columbia, Professor Alan W. C. Menzies am Oberlin College zum Professor der Chemie an der Princeton Universität, Professor Dr. Frederick Soddy von der Universität Glasgow zum Professor für Chemie an der Universität Aberdeen, der ord. Professor für Elektrochemie und chemische Technologie an der Technischen Hochschule Stuttgart Dr. Alexander Gutbier zum ord. Professor der anorganischen Chemie und anorganisch-chemischen Technologie ebenda, der a. o. Professor für Pharmazeutische Chemie an der Technischen Hochschule Stuttgart Dr. William Küster zum ord. Professor für organische Chemie an derselben Hochschule, der Privatdozent an der Technischen Hochschule Dresden Dr. Harry Dember zum etatsmäßigen a. o. Professor der Physik ebenda, der a. o. Professor an der Universität Budapest Dr. Gustav Buchböck zum ord. Professor für Chemie und Physik ebendaselbst, der Privatdozent an der Universität Jena Dr. Wilhelm Schneider zum a. o. Professor für Chemie daselbst.

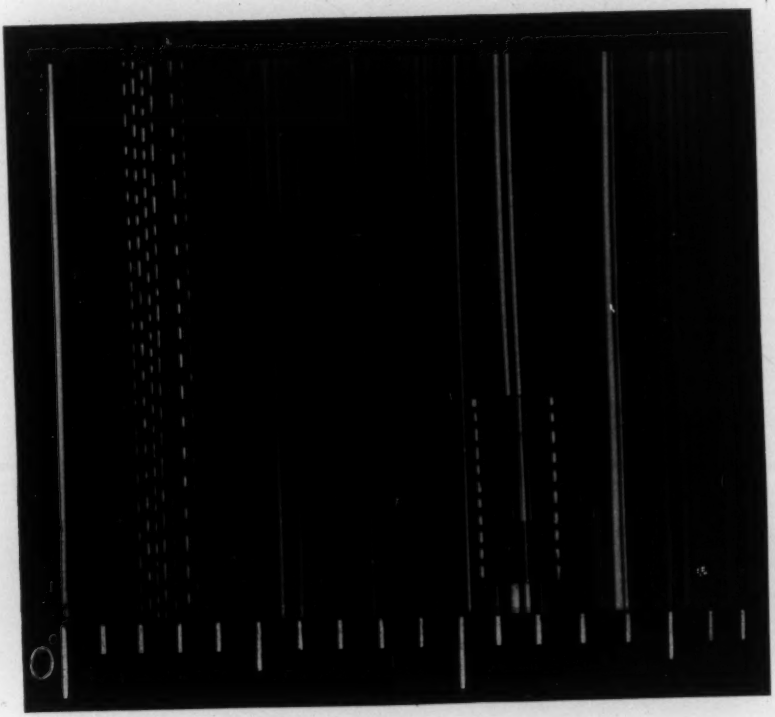
Verliehen: Dem ord. Professor für Physik der Erde an der Universität Wien Dr. Wilhelm Trabert der Titel K. K. Hofrat, dem Privatdozenten der Chemie an der Universität Tübingen Dr. Alfred Kliegl der Titel Professor.

Rektorwahl: Zum ersten Rektor der neugegründeten Universität Frankfurt a. M. wurde der o. Professor für experimentelle Physik Dr. Richard Wachsmuth ernannt.

In den Ruhestand: Der Professor der Chemie an der Brown University in Providence John Howard Appleton (mit der Bezeichnung Professor emeritus).

Gestorben: Der a. o. Professor der Physik an der Universität Jena Dr. Karl Baedeker, der a. o. Professor der Physik an der Technischen Hochschule Karlsruhe Dr. Hermann Sieweking, der Chemiker Professor Dr. Alfred Bertheim, Mitglied des Georg-Speyer-Hauses in Frankfurt a. M. und Herausgeber eines Handbuches der organischen Arsenverbindungen, der Chemiker Professor Dr. Robert Leimbach in Heidelberg, der frühere ord. Professor der Physik an der Universität Bern Dr. Karl Brunner v. Wattenwil (zuletzt Telegraphendirektor und Ministerialrat in Wien).

Für die Redaktion verantwortlich i. V. Privatdozent Dr. Max Born in Göttingen. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.



H. Seemann, Das Röntgenspektrum des Platins.

Verlag von S. Hirzel in Leipzig.